

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 27 927 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
G 01 N 27/407

⑦① Aktenzeichen: 198 27 927.2
⑦② Anmeldetag: 23. 6. 98
⑦③ Offenlegungstag: 24. 12. 98

⑦③ Unionspriorität:

180247/97	23. 06. 97	JP
187149/97	30. 06. 97	JP
190751/97	02. 07. 97	JP

⑦① Anmelder:

Kabushiki Kaisha Riken, Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:

WINTER, BRANDL, FÜRNISS, HÜBNER, RÖSS,
KAISER, POLTE, KINDERMANN, Partnerschaft,
85354 Freising

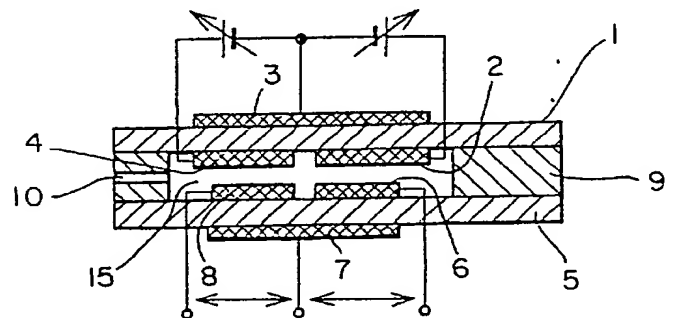
⑦② Erfinder:

Gao, Yunzhi, Kumagaya, Saitama, JP; Nakanouchi,
Yukio, Kumagaya, Saitama, JP; Kunimoto, Akira,
Kumagaya, Saitama, JP; Hasei, Masaharu,
Kumagaya, Saitama, JP; Yan, Yongtie, Kumagaya,
Saitama, JP; Ono, Takashi, Kumagaya, Saitama, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Gassensor

⑤⑦ Ein Stickstoffoxidsensor weist ein Festelektrolytsubstrat, das Sauerstoffleitfähigkeit aufweist, eine Edelmetallbezugselektrode, die nur gegenüber Sauerstoff aktiv ist, wobei sie an einem Seitenabschnitt des Festelektrolytsubstrats ausgeformt ist, und eine Erfassungselektrode, die gegenüber NO_x und Sauerstoff aktiv ist, wobei sie an dem gegenüberliegenden Seitenabschnitt des Festelektrolytsubstrats ausgeformt ist, auf. Als ein Signal, das die NO_x-Konzentration darstellt, wird eine Potentialdifferenz über die Erfassungselektrode und die Bezugselektrode ausgegeben. Stickstoffoxide in einem Gas, das geprüft oder gemessen werden soll, werden zu NO₂ und Peroxiden von Stickstoff, wie zum Beispiel N₂O₅ und NO₃, umgewandelt, wobei danach die Stickstoffoxide in dem zu prüfenden oder zu messenden Gas durch die Erfassungselektrode als die Peroxide von Stickstoff, wie zum Beispiel N₂O₅ und NO₃, oder als ein gemischtes Gas aus NO₂ und den Peroxiden von Stickstoff erfaßt werden.



Verbunden mit
Spannungsmeß-
schaltung

DE 198 27 927 A 1

DE 198 27 927 A 1

Beschreibung

Diese Erfindung betrifft einen Gassensor und insbesondere einen NO_x -Sensor zum Erfassen der Konzentration von Stickstoffoxiden, die in Verbrennungsgas oder in Abgas von einem Verbrennungsmotor enthalten ist. Die Erfindung betrifft zudem einen Festkörpersensor zum Erfassen von NO_x -Gasen, wobei der Sensor im allgemeinen geeignet ist, das von Verbrennungseinrichtungen ausgestoßene NO_x zu erfassen, und er insbesondere geeignet ist, das NO_x , das in von einem Fahrzeug ausgestoßenem Gas enthalten ist, welches hohen Temperaturen ausgesetzt ist, zu erfassen.

Ein NO_x -Sensor, der für den bis hier offenbarten Sensor vom Typ eines Festkörpers typisch ist, ist in der Beschreibung der Patentschrift des japanischen offengelegten Patents mit der Nummer 4-142455 beschrieben. Dieser Sensor weist eine Nitratelektrode und eine Bezugslektrode auf, welche an einem in der Meßumgebung angeordneten Ionenleiter vorgesehen sind, und er mißt eine elektromotorische Kraft, die über die Elektroden erzeugt wird. Obwohl dieser Sensor gegenüber NO und gegenüber NO_2 empfindlich ist, sind die Empfindlichkeiten gegenüber NO und NO_2 unterschiedlich. Folglich kann die Konzentration von Gesamt- NO_x in einer Meßumgebung nicht erfaßt werden, in der beide Gase nebeneinander vorhanden sind, und es ist nicht möglich, die Konzentration von NO oder von NO_2 getrennt zu erfassen.

Bei einem Versuch, die Empfindlichkeiten gegenüber NO und NO_2 zu verbessern, ist ein Sensor von Typ emp-Sensor offenbart worden, in welchem eine Hilfelektrode mit einem NO-oxidierenden Katalysator beschichtet oder vermischt wird. (Siehe die Patentschrift des offengelegten japanischen Patente mit der Nummer 6-123726). Gemäß diesem Vorschlag wird NO, das in einem Gas enthalten ist, in welchem sowohl NO als auch NO_2 vorhanden sind, zu NO_2 oxidiert, so daß ein Gas mit einer einzigen Komponente erzielt werden kann. Dies ermöglicht es, die Gesamt- NO_x -Konzentration zu erfassen. Die Genauigkeit dieses Verfahrens wird jedoch ebenso wie mit dem herkömmlichen Analyseverfahren durch die Oxidationsfähigkeit des Katalysators bestimmt und es kann ein Wert erzielt werden, der von der tatsächlichen NO_x -Konzentration abweicht. Weil Sensoren von diesem Typ zudem für die Hilfelektrode ein Nitrat verwenden, treten jedoch Probleme auf, was die Feuchtigkeits- und Wärmebeständigkeit betrifft. Schwierigkeiten hinsichtlich der Langzeitstabilität machen es nahezu unmöglich, diese Sensoren in der Praxis zu verwenden.

Ein Sensor, der die Halbleitereigenschaften von verschiedenen Oxiden verwendet, um auf der Grundlage der NO_x -Konzentration eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit zu messen, ist ebenfalls angemeldet worden. Weil jedoch in diesem Sensor die Empfindlichkeit gegenüber NO, sowie die Empfindlichkeit gegenüber NO_2 voneinander abweichen, kann die NO_x -Konzentration in einer Meßumgebung nicht erfaßt werden, in der NO und NO_x nebeneinander vorhanden sind.

Ein kürzlich vorgeschlagenes Verfahren elektrolysiert NO_x -Gas elektrochemisch und erfaßt auf der Grundlage des Wertes des elektrolytischen Sauerstoff-Ionenstroms die NO_x -Konzentration. (Siehe das SAE Technical Paper 960334 oder die Patentschrift des japanischen offengelegten Patentes mit der Nr. 8-271476.) Das Erfassungsprinzip dieses Sensors basiert auf dem von Sensoren vom Typ eines elektrolytischen Stroms, die bisher zum Erfassen von anderen Gasen weit verbreitet Anwendung gefunden haben.

Dieser Sensor weist insbesondere einen Ionenleiter auf, der innen mit zwei Kammern versehen ist. In der ersten Kammer wird Sauerstoff von einer Sauerstoffpumpe abgesaugt, um die Konzentration von Sauerstoff in der Meßumgebung im wesentlichen gleich Null zu machen und um NO_2 zu NO zu reduzieren. An in der zweiten Kammer vorgesehenen Elektroden wird eine Spannung angelegt, um den durch die Reduktion zu NO in der Meßumgebung erzeugten Sauerstoff zu ionisieren. Der resultierende elektrolytische Strom wird anschließend erfaßt, um die NO_x -Konzentration zu erfassen. Die von diesem Sensor erfaßte NO_x -Konzentration ändert sich in Abhängigkeit von der Leistungsfähigkeit der Sauerstoffpumpe gewaltig. In einem Fall, wo die Konzentration des zu messenden Gases gering ist, beeinflußt zudem die Konzentration des verbleibenden Sauerstoffs in der Meßumgebung die Messung. Weil zudem der Signalstrom äußerst gering ist, verschlechtert sich das S/N-Verhältnis in einer lärmreichen Umgebung, wie z. B. in einem Kraftfahrzeug. Dies macht es schwierig, die NO_x -Konzentration genau zu erfassen.

Die Erfinder haben einen NO_x -Sensor vom Typ emp-Sensor vorgeschlagen und als Patent eingereicht. Es wird auf die Patentschriften der japanischen offengelegten Patente mit den Nummern 6-194604, 6-216698 und 6-216699 verwiesen. Obwohl diese Vorschläge eine gute Empfindlichkeit gegenüber NO- oder NO_2 -Gas vorsehen, gibt es Umstände, wo die NO- und NO_2 -Gase einander störend beeinflussen oder auf den störenden Einfluß des reduzierenden Gases anfällig sind.

Die Erfinder haben zudem einen Sensor vorgeschlagen, der gegenüber dem störenden Einfluß eines reduzierenden Gases nicht anfällig ist. (Siehe die japanische Patentanmeldung Nr. 8-85419). Dieser Sensor weist eine Sauerstoffpumpe und eine NO_x -Erfassungselektrode auf, die an einem Festelektrolyt ausgeformt sind. Wenn ein reduzierendes Gas oxidiert wird, wird zur gleichen Zeit NO_x -Gas zu NO_2 oxidiert, wobei dadurch ein störender Einfluß unterdrückt wird. Diese Anordnung liefert jedoch nicht unbedingt ein Lösung für das Problem des gegenseitigen, störenden Einflusses von dem NO und dem NO_2 .

Von einer Edelmetallelektrode wird erwartet, daß sie als eine ausgezeichnete Erfassungselektrode dient, weil sie sogar in einer Umgebung mit hoher Temperatur wie z. B. einem Fahrzeugabgas, eine zufriedenstellende Wärmewiderstandsfähigkeit aufweist. In dieser Hinsicht wird in Kraftfahrzeugen als ein λ -Sensor oder Luft-Kraftstoff-Verhältnis-Sensor ein Platinsensor verwendet und er hat im tatsächlichen Gebrauch eine hohe Zuverlässigkeit gezeigt.

Andere, von Edelmetallelektroden erwartete Vorteile sind die chemische Stabilität, die leichte Herstellung und die niedrige Impedanz. In der Patentschrift des japanischen offengelegten Patentes mit der Nummer 8-271476 sind Beispiele für NO_x -Gassensoren gegeben, die eine Erfassungselektrode aus Edelmetallen einem festen elektrolytischen Substrat bzw. Festelektrolytsubstrat aus Zirkoniumdioxid verwenden. Diese werden nun im folgenden beschrieben.

Das erste Beispiel ist in der Patentschrift des US-Patents 4.199.425 dargelegt. Diese Patentschrift offenbart einen Sensor, der dadurch erzielt wird, das ein Kraftfahrzeug-Sauerstoffsensor (λ -Sensor) vom Typ einer Konzentrationszelle mit einer Aluminiumoxidüberzugsschicht vorgesehen ist, welche mit Rodium imprägniert ist, um eine NO_x -Empfindlichkeit vorzusehen. Es ist jedoch offensichtlich, daß die Rodium-imprägnierte Überzugsschicht in dieser Anordnung als eine NO_x -zersetzende Katalysatorschicht wirkt und daß Sauerstoff, der durch die Zersetzung von NO_x erzeugt wird, von einer Erfassungselektrode aus Platin erfaßt wird.

Das zweite Beispiel ist in der Patentschrift des japanischen offengelegten Patentes mit der Nummer 59-91358 offenbart. Dieser Sensor weist ein festes elektrolytisches Substrat aus Zirkoniumdioxid auf, wobei eine Elektrode ein Edelmetall, wie z. B. Platin, Radium, Palladium oder Gold, aufweist, wobei sie an dem Substrat ausgeformt ist, und wobei eine Erfassungselektrode an dem Substrat ausgeformt ist und dadurch erzielt wird, daß ein N_2O -zersetzender Katalysator, wie z. B. CO_3O_4 , an der Elektrode aufgebaut oder gehalten wird. Über diese Elektroden wird eine Potentialdifferenz gemessen. Wenn eine NO_x -Messung in einem Kraftfahrzeugabgas betrachtet wird, sind die interessanten Gase NO und NO_2 und die Messung von N_2O wird nicht durchgeführt. Zudem ist die Potentialdifferenz hinsichtlich der Gase mit niedriger Konzentration äußerst gering und in dem Zwischenkonzentrationsbereich (der geringer als einige tausend ppm ist) des tatsächlichen Gases gibt es beinahe keine Potentialdifferenz.

Sogar wenn in einem NO_x -Sensor vom Typ einer Konzentrationszelle gemäß dem Stand der Technik eine aus Edelmetall hergestellte Erfassungselektrode verwendet wird, ist die Funktion der Elektrode nur die eines NO_x -zersetzenden Katalysators und die Elektrode wirkt nur als eine Sammeleinrichtung, die elektrische Ladung sammelt, welche in der elektrolytischen Reaktion mit der Katalysatorschicht vorhanden ist. Wie auch in der Patentschrift des japanischen offengelegten Patentes mit der Nummer 8-271476 dargelegt ist, erzeugt der herkömmliche NO_x -Sensor, der eine Erfassungselektrode aus Edelmetall verwendet, nur ein geringes Potential und er ist sehr stark von der Sauerstoffkonzentration in der Umgebung des erfaßten Gases abhängig. Der Stand der Technik ist so, daß diese Sensoren nur in eine Richtung verwendet werden können, die NO_x zersetzt.

Das Elektrodenpotential einer Erfassungselektrode, die durch NO_x und O_2 bestimmt wird, d. h. die Stickstoffoxidempfindlichkeit eines NO_x -Sensors vom Typ eines Mischpotentials, der in Bezug auf eine Gegenelektrode eine elektromotorische Kraft ausgibt, wird von dem Umwandlungswirkungsgrad einer Gasausgleichsreaktion zwischen NO und NO_2 und von dem Umwandlungswirkungsgrad der Elektrodenreaktion beeinflusst, wobei als Ergebnis das Ausgangssignal der Sensorelektrode unbefriedigend ist. Demgemäß wird nach einem Sensor mit einer höheren Empfindlichkeit gestrebt. Wenn emf erfaßt wird, ändert sich das Potential der Bezugselektrode in Abhängigkeit von dem Typ des Gases stark, das an der Elektrodenreaktion beteiligt ist. Zudem hat die Konzentration des Gases, das an der Elektrodenreaktion beteiligt ist, auf die emf der Sensorelektrode einen großen Einfluß. Wie bekannt ist, verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen NO und NO_2 in die Richtung von NO , während die Temperatur ansteigt, und NO_2 , das durch eine Änderung erzielt wird, welche durch die Elektrodenreaktion herbeigeführt wird, zersetzt sich zu NO . Dies verursacht eine Abnahme der emf, wenn NO_2 erfaßt wird. Wenn jedoch Stickstoffoxid in einem zu erfassendem Gas zu einem Peroxid von Stickstoff, das eine höhere Stufe als NO_2 aufweist, oxidiert wird, steigt das Standardgleichgewichtspotential des peroxidierten Stickstoffoxides an und es ist möglich, eine Empfindlichkeit zu erzielen, die größer ist als die emf, welche mit NO_2 -Gas erzeugt wird. Wenn zudem die Sauerstoffkonzentration in der die Erfassungselektrode umgebenden Umgebung ansteigt, werden hinsichtlich der Erzeugung des peroxidierten Stickstoffoxides Vorteile erlangt und es wird angenommen, daß die Reaktion, durch die NO_2 zu NO zersetzt wird, unterdrückt werden kann.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die emf einer Erfassungselektrode dadurch zu erhöhen, daß eine Elektrodenreaktion verwendet wird, um Stickstoffoxid in einem zu prüfendem Gas oder zu messenden Gas zu NO_2 und Peroxiden von Stickstoff, die eine höhere Stufe als NO_2 aufweisen, bis zu dem größtmöglichen Ausmaß bzw. Grad zu oxidieren.

Eine andere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Sensor für Gesamtstickstoffoxid vorzusehen, in dem eine maximale emf und eine Empfindlichkeit dadurch erzielt werden können, daß ein Übermaß an Sauerstoff in eine Meßkammer gepumpt wird und die somit erzielten Peroxide von Stickstoff schnell erfaßt werden.

Unter den Stickstoffoxidgasen weisen NO -Gas und NO_2 -Gas bedeutend unterschiedliche Gasansprechcharakteristiken auf, wobei deshalb diese Gase in einer Umgebung, in der beide vorhanden sind, einander störend beeinflussen. Zudem ist Stickstoffoxidgas auf den störenden Einfluß von einem reduzierenden Gas, wie z. B. ein Kohlenwasserstoffgas oder ein CO -Gas, anfällig. Es besteht der Bedarf nach einer Stickstoffoxid-Sensoranordnung, die diese Probleme gleichzeitig lösen kann, namentlich ist das ein Sensor, der eine hohe NO_x -Ausgabeempfindlichkeit und eine hohe Abhängigkeit von der NO_x -Konzentration aufweist, worin die NO_x -Konzentration sogar in einer geräuschvollen Umgebung, wie sie z. B. in einem Kraftfahrzeug, genau erfaßt werden kann. Demgemäß ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, einen Sensor vorzusehen, der diese Bedürfnisse erfüllt.

Obwohl der NO_x -Sensor vom Typ einer Potentialdifferenz, der eine Oxidelektrode verwendet, eine hohe Empfindlichkeit vorsieht, wie es oben erwähnt wird, ist die Sensorelektrodenwiderstandsfähigkeit hoch und in der Erfassungselektrode muß daher eine Sammeleinrichtung ausgeformt sein. Dies verringert den Elektrodenoberflächenbereich.

Andererseits wird keine Edelmetallelektrode gefunden, die ein ausgezeichneter, elektrischer Leiter ist, der eine NO_x -Potentialdifferenz an sich mißt. Die einzige derartig erhältliche Elektrode ist gegenüber N_2O (Lachgas) etwas empfindlich. Darüberhinaus ist bei einer Edelmetallelektrode die Potentialdifferenz von dem Partialdruck von Sauerstoff abhängig. Dies macht die genaue Regelung der Sauerstoffkonzentration notwendig. Hinsichtlich dieser Probleme ist es eine andere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Potentialdifferenz- NO_x -Sensor mit einer Edelmetallelektrode vorzusehen, die eine geringe Sensorimpedanz und eine ausgezeichnete Elektrodenleitfähigkeit aufweist, wobei der Sensor auch eine hervorragende NO_x -Empfindlichkeitscharakteristik aufweist.

Noch eine andere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Sensor vorzusehen, der, sogar wenn er für das Abgas eines Kraftfahrzeugs verwendet wird, die NO_x -Konzentration mißt, ohne daß er durch den Partialdruck von Sauerstoff in der Umgebung beeinflusst wird.

Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen anhand der Zeichnungen, in der gleiche Bezugszeichen durch die Figuren hindurch die gleichen oder ähnliche Teile bezeichnen.

Es zeigt:

Fig. 1 eine Schnittansicht, die einen Sensor gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darstellt;

Fig. 2 eine Schnittansicht, die einen Sensor gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darstellt;

Fig. 3 eine graphische Darstellung, die ein Verhältnis zwischen elektrischem Potential und Oxidationsstrom zeigt;

Fig. 4 eine graphische Darstellung einer NO₂-Konzentration und einer Erfassungsspannung;

Fig. 5 eine Schnittansicht, die einen Stickstoffoxidsensor, der aus einer einzigen Kammer hergestellt ist, gemäß der vorliegenden Erfindung darstellt;

Fig. 6 eine perspektivische Explosionsdarstellung, die einen Stickstoffoxidsensor, der aus einer einzigen Kammer hergestellt ist, gemäß der vorliegenden Erfindung darstellt;

Fig. 7 eine Schnittansicht, die einen Stickstoffoxidsensor, der aus zwei Kammern hergestellt ist, gemäß der vorliegenden Erfindung darstellt;

Fig. 8 eine perspektivische Explosionsansicht, die einen Stickstoffoxidsensor, der aus zwei Kammern hergestellt ist, gemäß der vorliegenden Erfindung darstellt;

Fig. 9 eine graphische Darstellung, die die Abhängigkeit des Sensorausgangssignals und der Ansprechgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration im Fall eines Stickstoffoxidsensors, der aus zwei Kammern hergestellt ist, gemäß der vorliegenden Erfindung darstellt;

Fig. 10 eine graphische Darstellung, die die Wirkung eines porösen Körpers auf das Verhältnis zwischen NO_x-Konzentration und Sensorausgangssignal in einem Fall eines Stickstoffoxidsensors, der aus einer Kammer hergestellt ist, gemäß der vorliegenden Erfindung darstellt;

Fig. 11 eine Vorderansicht, die ein Beispiel einer Basiselementanordnung (co-planar) der Elektroden gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 12 eine Vorderansicht, die ein Beispiel einer Basiselementanordnung (obere und untere Seitenabschnitte) von Elektroden gemäß der vorliegenden Erfindung darstellt;

Fig. 13 eine Vorderansicht, die ein Beispiel einer Anwendung zeigt, die die Elektroden der vorliegenden Erfindung verwendet;

Fig. 14 eine graphische Darstellung, die eine Bauteilgangscharakteristik (NO_x-Konzentrationsabhängigkeit) einer Pt-Rh-(5%)-Elektrode gemäß der vorliegenden Erfindung darstellt;

Fig. 15 eine graphische Darstellung, die die Abhängigkeit von NO-, NO₂-Empfindlichkeiten von der Rh-Zusammensetzung in dem Fall der Elektroden gemäß der vorliegenden Erfindung darstellt;

Fig. 16 eine graphische Darstellung, die die Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration in einer Gesamt-NO_x-Sensor-Anordnung zeigt;

Fig. 17 eine Schnittansicht, die ein Beispiel für eine Gesamt-NO_x-Sensor-Anordnung zeigt, bei der Elektroden der vorliegenden Erfindung verwendet werden; und

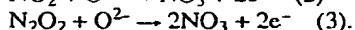
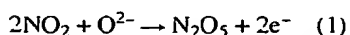
Fig. 18 eine Schnittansicht, die ein anderes Beispiel einer Gesamt-NO_x-Sensor-Anordnung zeigt, bei der Elektroden der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

Die grundlegende Ausführungsform eines NO_x-Sensors gemäß der vorliegenden Erfindung wird nun beschrieben.

Fig. 1 zeigt die Grundbestandteile eines NO_x-Sensors gemäß der vorliegenden Erfindung. An einem flachen, ionenleitenden, festen elektrolytischen Substrat 1 aus Zirkoniumdioxid ist als eine Stickstoffoxidumwandlungselektrode 2 eine Edelmetallelektrode, eine durch ein anderes Metall modifizierte Edelmetallelektrode, eine Elektrode mit Edelmetalllegierung, eine Elektrode mit Metallverbindung oder eine durch ein Metalloxid modifizierte Edelmetallelektrode ausgeformt und an dem Substrat 1 ist an der anderen Seite, die der mit der Elektrode 2 gegenüberliegt, eine Gegenelektrode 3 aus Platin ausgeformt. An dem elektrolytischen Substrat 1 ist an der gleichen Seite, wie die, welche die Umwandlungselektrode 2 aufweist, eine Sauerstoffpumpelektrode 4 zum Steuern der Sauerstoffkonzentration ausgeformt. Die Gegenelektrode ist an der gegenüberliegenden Seite ausgeformt oder es wird die Gegenelektrode von der Umwandlungselektrode gemeinsam verwendet.

An einem anderen flachen, ionenleitenden, festen elektrolytischen Substrat 5 aus Zirkoniumdioxid ist zudem als eine Stickstoffoxid erfassende Elektrode 6 eine Edelmetallelektrode, eine durch ein Sekundärmetall modifizierte Edelmetallelektrode, eine Elektrode mit Edelmetalllegierung, eine Elektrode mit Metallverbindung oder eine durch ein Metalloxid modifizierte Edelmetallelektrode ausgeformt und an dem Substrat 5 ist an der Seite, die der gegenüberliegt, welche die Elektrode 6 aufweist, eine Bezugslektrode 7 aus Edelmetall ausgeformt, die gegenüber Stickstoffoxid inaktiv und gegenüber Sauerstoff aktiv ist.

An dem Substrat 5 ist an der gleichen Seite, wie die, die die NO_x-Erfassungselektrode 6 aufweist, eine Sauerstofffassungselektrode 8 aus Edelmetall ausgeformt, die gegenüber Stickstoffoxid inaktiv und gegenüber Sauerstoff aktiv ist. Zwischen den zwei Substraten 1, 5, die anschließend miteinander verbunden und gesintert werden, um einen integrierten Körper auszubilden, ist eine Abstandseinrichtung 9 angeordnet, die aus dem gleichen festen Elektrolyten, wie der der ionenleitenden, festen elektrolytischen Substrate 1, 5, oder aus einem isolierenden Keramikmaterial besteht. Ein Gaseinlaß 10, der in der Abstandseinrichtung 9 derart vorgesehen ist, daß die Einstellung einer Stickstoffoxid- oder Sauerstoffkonzentration in einer Meßkammer 15 gestattet wird, muß einen verringerten Durchmesser aufweisen, um die Diffusionswiderstandsfähigkeit vorzusehen. Obwohl an die Stickstoffoxidumwandlungselektrode 2 ein Potential angelegt wird, um Stickstoffoxid zu dem Peroxidzustand zu oxidieren, hängt die Oxidationsreaktion von dem Elektrodenmaterial ab und tritt nur innerhalb eines bestimmten Potentialbereichs auf. Es ist daher notwendig, an die Umwandlungselektrode 2 ein bestmögliches Potential anzulegen. Das angelegte Potential der Stickstoffoxidumwandlungselektrode 2 wird auf dem Oxidationspotential des Stickstoffoxids gehalten und die Sauerstoffkonzentration wird durch die Sauerstoffpumpe auf einen vorgeschriebenen Wert geregelt, um das Stickstoffoxid zu oxidieren. Die Elektrodenreaktionen zu diesem Zeitpunkt können durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden:



Das Elektrodengleichgewichtspotential des durch diese Reaktionen erzielten Produktes neigt dazu, daß es im Ver-

gleich zu dem Gleichgewicht von NO und NO₂ hoch ist.

Dieses Potential wird gemessen, wobei dadurch die Empfindlichkeit des Sensors ansteigt.

Wenn das Umwandlungspotential geringer als 0,1 V ist, wird NO_x nicht umgewandelt. Wenn 1,5 V überschritten werden, strömen Elektronen durch den Festelektrolyten, was zu einer Genauigkeit führt. Der bevorzugte Bereich liegt daher zwischen 0,4 und 1,0 V.

Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es möglich, das Gesamt-NO_x zu messen, wobei NO_x durch elektrochemische Oxidation ungeachtet der Potentialänderungen in verschiedenen Richtungen infolge von NO und NO₂ in einem herkömmlichen Mischpotentialstickstoffoxidsensor oder einem emf-Stickstoffsensor zu einem oxidierten Zustand so hoch wie möglich oxidiert wird. Wenn zudem Stickstoffoxid in dem hochoxidierten Zustand gemessen wird, steigt das Standardausgleichspotential der Elektrodenreaktion an. Wenn das Elektrodenpotential wenigstens zu diesem Zeitpunkt mit dem gemischten Potential oder der emf verglichen wird, die vorher, wenn NO_x in dem gemessenen Gas zu NO₂ oxidiert, ist herausgefunden worden, das ein höherer Mischpotentialwert oder ein höherer emf-Wert erzielt werden kann. Es ist bestätigt worden, daß die Sensoranspruchszeit dadurch verringert werden kann, daß die Konzentration von Sauerstoff in der Meßkammer erhöht wird.

Beispiel 1

Ein Beispiel einer Reaktion, in der NO_x durch eine Elektrode oxidiert wird, ist in den Fig. 2 und 3 gezeigt. Drei Platinelektroden, die als eine Musterstückelektrode 12, als eine Bezugs elektrode 13 und als eine Gegenelektrode 14 dienen, sind an einem flachen, ionenleitenden, festen elektrolytischen Substrat 11 ausgeformt, wie in Fig. 2 gezeigt ist. Das resultierende Bauteil wurde auf 600°C aufgeheizt und es wurde unter Verwendung eines Potentiostats in einem Gas, das durch Hinzugabe von 200 ppm von NO₂ oder 400 ppm von NO₂ zu Sauerstoff mit einem Stickstoffrest von 4% eine Polarisationskurve erfaßt. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 gezeigt. In einem Potentialbereich von 0,05 V bis 0,3 V ist ein NO₂-Oxidationsstrom klar beobachtet worden und es ist bestätigt worden, daß der Strom von der NO₂-Konzentration abhängt. Dieser klar offensichtliche Oxidationsstrom wurde nicht beobachtet, wenn das NO mit derselben Konzentration in ähnlicher Form zugegeben wurde. Dementsprechend ist es so ausgelegt worden, daß der in Fig. 3 gezeigte Oxidationsstrom ein durch N₂O₅ oder NO₃ erzeugter Strom ist, der von der Oxidation von NO₂ abhängig ist. Die Elektrodenreaktionen werden durch die oben dargelegten Reaktionsformeln (1), (2) und (3) ausgedrückt.

Es ist anzumerken, daß eine Messung unter Verwendung einer Platinelektrode, welche durch das Oxid NiCr₂O₄ modifiziert ist, gemacht worden ist. Obwohl die Ergebnisse zeigten, daß sich der Oxidationspotentialbereich von NO₂ zu der Hochpotentialseite, d. h., zu dem Bereich von 0,3 V bis 0,6 V, verschoben hat, wurde ein ähnlicher Oxidationsstrom, der auf NO₂ basiert, gemessen.

Die vorhergehenden Ergebnisse bestätigen, daß NO₂ aufgrund der Elektrodenreaktionen zu Stickstoffoxid mit einem höheren Oxidationszustand bzw. -grad oxidiert ist.

Beispiel 2

Es wurde ein Umwandlungsabschnitt zum Oxidieren von Stickstoffoxid, wobei er eine durch das Oxid NiCr₂O₄ modifizierte Platinelektrode und eine Gegenelektrode aus Platin aufweist, hergestellt. Die modifizierte Platinelektrode wurde an einem flachen, ionenleitenden, festen elektrolytischen Substrat aus Zirkoniumdioxid ausgeformt und die Gegenelektrode wurde an demselben Substrat, aber an der gegenüberliegenden Seite ausgeformt. Eine Erfassungselektrode aus NiCr₂O₄ wurde an einem anderen flachen, ionenleitenden, festen elektrolytischen Substrat aus Zirkoniumdioxid ausgeformt und an demselben Substrat, aber an der gegenüberliegenden Seite, wurde eine Bezugs elektrode ausgeformt, wobei dadurch eine Meßkammer auf eine Art und Weise ausgeformt wurde, die der in Fig. 1 gezeigten ähnlich ist. Das resultierende Sensorbauteil wurde auf 600°C erwärmt, die Spannung der Umwandlungselektrode des Stickstoffoxidumwandlungsabschnitts wurde auf einem vorgegebenen Wert in einer 4%igen Sauerstoffumgebung gehalten, welche einen Rest an Stickstoff aufweist, die Konzentration des zugegebenen NO₂ wurde geändert und es wurde eine Potentialänderung der NO_x-Erfassungselektrode über der Bezugs elektrode gemessen. Die Spannung des NO_x-Umwandlungsabschnitts wurde anschließend geändert und es wurde die Potentialänderung der NO_x-Erfassungselektrode erfaßt. Die erzielten Ergebnisse sind in Fig. 4 dargestellt. Wenn die Empfindlichkeit des Sensors und der Anstieg der Empfindlichkeit, der erzielt wird, wenn die an den NO_x-Umwandlungsabschnitt angelegte Spannung bei 0,8 V gehalten wurde, mit der Empfindlichkeit und dem Anstieg der Empfindlichkeit, der erzielt wird, wenn die angelegte Spannung bei 0,4 V oder 1,0 V gehalten wurde, verglichen wird, ist zu sehen, daß die ersteren Werte auf Grund des Potentialwertes in der Umwandlungselektrode größer sind. Insbesondere wenn die Polarisationspotentiale der Umwandlungselektrode und seiner Gegenelektrode in Betracht gezogen werden, wird der Hauptteil von 0,8 V auf die zwei Elektroden aufgeteilt und das Potential der Umwandlungselektrode liegt in dem Oxidationspotentialbereich des Stickstoffoxids. Das zugegebene NO₂ wird daher weiter oxidiert und die Empfindlichkeit des Sensors erhöht sich.

Die Fig. 5 und 6 sind Diagramme, die einen Stickstoffoxidsensor, der aus einer einzigen Kammer aufgebaut ist, gemäß der vorliegenden Erfindung darstellen. Die vorliegende Erfindung wird nun beschrieben, wobei diese Anordnung als ein Beispiel genommen wird.

Plattenförmige Festelektrolyten 101, 102 weisen verschiedene Elektrolyten auf, von welchen die ersten aus stabilisiertem Zirkoniumdioxid und aus teilweise stabilisiertem Zirkoniumdioxid bestehen. Es kann jedes elektrolytische Material ungeachtet der Stabilisatoren und der davon zugegebenen Menge verwendet werden, so lange es eine Sauerstoffionenleitfähigkeit aufweist.

Eine Sauerstoffpumpe 103 weist den plattenförmigen Festelektrolyten 101 und ein Paar von Elektroden 103a, 103b auf, welche an beiden Seitenabschnitten des Elektrolytes 101 angeordnet sind. Die Sauerstoffpumpe 103 arbeitet als eine sauerstoffpumpende Zelle, wenn über die Elektroden 103a, 103b eine vorgegebene Spannung angelegt wird. Solange die Elektroden 103a, 103b aus einem Material bestehen, das elektrochemisches Pumpen unterzieht bzw. durchmacht, gibt es

beim Material keine bestimmte Einschränkung und es können bekannte Materialien verwendet werden. Diese Elektroden werden dadurch erzielt, daß eine Paste des Elektrodenmaterials unter Verwendung eines bekannten Filmbildungsverfahrens, wie z. B. das Siebdrucken, ausgeformt wird und daß die Paste anschließend bei einer vorgegebenen Temperatur gesintert wird. Es ist bevorzugt, daß die Elektroden besonders feinkörnig sind und daß sie wünschenswerterweise durch Sputtern ausgeformt werden, wobei sie viele Aktivitätsstellen aufweisen, die zum Pumpen beitragen.

Die NO_x -Erfassungszelle weist den Festelektrolyt 102, eine Erfassungselektrode 104 und eine Gegenelektrode 105 auf. In einer Kammer 118, in der die Elektrode 103a der Sauerstoffpumpe 103 ausgeformt ist, ist wenigstens die Erfassungselektrode 104 ausgeformt. Die Gegenelektrode 105 kann in der Kammer 118 auf die gleiche Art wie die Erfassungselektrode 104 angeordnet sein oder nicht. Wenn jedoch die Gegenelektrode 105 eine bestimmte Aktivität gegenüber NO_x -Gas zeigt, hat dies einen Einfluß auf ein Signal, das auf der Konzentration des durch die Erfassungselektrode 104 erfaßten NO_x basiert. In einem solchen Fall ist es daher bevorzugt, daß die Gegenelektrode 105 in einer Ausnehmung bzw. einem Kanal 119 vorgesehen ist, die/der mit atmosphärischer Luft in Verbindung steht, was die Bezugsumgebung ist. An dem Festelektrolyten 101, der die Sauerstoffpumpzelle ausformt, kann/können zudem die Erfassungselektrode 104 und/oder die Gegenelektrode 105 ausgeformt sein.

Solange wie die Erfassungselektrode 104 ein Elektrodenmaterial ist, welches die Aktivität gegenüber NO_x -Gase zeigt, besteht hinsichtlich des Materials keine besonderen Einschränkung und es können bekannte Materialien verwendet werden. Diese Elektrode wird dadurch erzielt, daß eine Paste aus dem Elektrodenmaterial durch ein bekanntes Filmbildungsverfahren wie z. B. das Siebdrucken, ausgeformt wird und daß die Paste anschließend bei einer vorgegebenen Temperatur gesintert wird. Es ist bevorzugt, daß die Elektrode eine äußerst feinkörnige Elektrode ist, die wünschenswerterweise durch Sputtern ausgeformt ist, wobei sie viele Aktivitätsstellen aufweist, die zur Empfindlichkeit gegenüber NO_x -Gasen beitragen. Wenn die Sauerstoffkonzentration in der NO_x -Gas-Erfassungszelle oder in der Kammer 0,01% bis 10% beträgt, kann die NO_x -Gaskonzentration genau erfaßt werden. Eine Sauerstoffkonzentration von weniger als 0,01% führt zu einer geringeren Ansprechgeschwindigkeit. Eine Sauerstoffkonzentration von mehr als 5% führt zu einer geringeren Ansprechgeschwindigkeit mit einer Abnahme der Empfindlichkeit gegenüber NO_x . Für einen Sensor, der in einem Bereich angeordnet ist, wo eine hohe Ansprechgeschwindigkeit erforderlich ist, wird ein Bereich der Sauerstoffkonzentration von 0,1% bis 5% bevorzugt.

In dem Fall eines Kraftfahrzeuges fällt die in der Umgebung des Abgases vorhandene Sauerstoffkonzentration innerhalb eines weiten Bereichs, der von dem Zustand der Verbrennung, das heißt dem Luft-Kraftstoff-Verhältnis abhängt. Zudem wird, wenn ein Übermaß an Sauerstoff im Verhältnis zu der äquivalenten Menge an Sauerstoff, die zum ausreichenden Oxidieren von NO -Gas, von Kohlenwasserstoffgasen und CO -Gas notwendig ist, hereingepumpt wird, ist es wünschenswert, das eine Sauerstoffhilfspumpe bzw. eine Hilfspumpe 108 für Sauerstoff betätigt wird, damit nicht nur in der NO_x -Gas-Erfassungszelle, sondern auch in der gesamten Kammer 118 die Sauerstoffkonzentration von 0,01%–10% vorhanden ist.

Die Sauerstoffhilfspumpe 108 kann entweder durch den Festelektrolyten 101 oder durch den Festelektrolyten 102 gebildet werden, an dem die NO_x -Erfassungselektrode 104 ausgeformt worden ist. Die Sauerstoffhilfspumpe 108 weist wenigstens entweder den Festelektrolyten 101 oder 102, der in Form einer Platte ausgeformt ist, eine Elektrode 108a, die an diesem Festelektrolyten und in der Kammer 118 angeordnet ist, und eine Elektrode 108b auf, die außerhalb der Kammer 118 angeordnet ist. Das Anlegen einer vorgegebenen Spannung über die zwei Elektroden 108a, 108b bewirkt, daß diese Bauteile als eine Sauerstoffhilfspumpe arbeiten. Das heißt, wenn die Sauerstoffkonzentration 118 geringer ist als der vorgeschriebene Bereich der Sauerstoffkonzentrationen, wird ein Sauerstoffpumpbetrieb derartig durchgeführt, das Sauerstoff von der externen Elektrode 108b hereingepumpt wird, welche so angeordnet ist, daß sie mit der atmosphärischen Luft in Verbindung steht.

Im Gegensatz dazu wird ein Sauerstoffpumpbetrieb derartig durchgeführt, daß Sauerstoff von der Elektrode 108a innerhalb der Kammer 118 abgegeben wird, wenn die Sauerstoffkonzentration in der Kammer 118 größer als der vorgegebene Bereich der Sauerstoffkonzentrationen ist. Solange wie die Elektroden 108a, 108b aus einem Material bestehen, das das elektrochemische Pumpen in einer Art und Weise durchführt, die der der Elektroden 103a, 103b ähnlich ist, besteht hinsichtlich des Materials keine besondere Einschränkung. Diese Elektroden werden dadurch erzielt, daß eine Paste des Elektrodenmaterials unter Verwendung eines bekannten Filmbildungsverfahrens, wie z. B. das Siebdrucken, ausgeformt wird und daß die Paste anschließend bei einer vorgeschriebenen Temperatur gesintert wird. Es ist bevorzugt, daß die Elektroden äußerst feinkörnige Elektroden sind, die wünschenswerterweise durch Sputtern ausgeformt werden, wobei sie viele Aktivitätsstellen aufweisen, die zum Pumpen beitragen.

Das Erfassen von NO_x -Gasen kann dadurch besonders genau durchgeführt werden, daß ein Sauerstoffsensor angeordnet ist, um die Sauerstoffkonzentration in der NO_x -Gas-Erfassungszelle oder in der Kammer 118 zu regeln. An dem Festelektrolyten 101 oder 102 in der Kammer 118 ist in einem Bereich in der Nähe der NO_x -Gas-Erfassungszelle eine Elektrode 107 zum Erfassen einer Sauerstoffkonzentration ausgeformt und es wird, wobei die Gegenelektrode 105 gemeinsam verwendet wird, eine Sauerstoffkonzentration auf der Grundlage der Potentialdifferenz gemessen, die sich zwischen diesen zwei Elektroden entwickelt. Es ist bevorzugt, daß die Gegenelektrode 105 in dem Kanal 119 vorgesehen ist, welcher mit der atmosphärischen Luft in Verbindung steht, die die Bezugsumgebung bildet.

Durch Regeln der Antriebsspannung der Sauerstoffpumpe 103 und/oder der Sauerstoffhilfspumpe 108 auf der Grundlage der durch die Sauerstoffsensorzelle gemessenen Sauerstoffkonzentration kann die Sauerstoffkonzentration in der Kammer 118 geregelt werden und es kann die Konzentration von NO_x -Gasen auf äußerst genaue Art und Weise erfaßt werden. Die Elektrode 107 zum Erfassen einer Sauerstoffkonzentration wird dadurch erzielt, daß eine Paste des Elektrodenmaterials unter Verwendung eines bekannten Filmbildungsverfahrens wie z. B. das Siebdrucken, ausgeformt wird und daß die Paste anschließend bei einer vorgegebenen Temperatur gesintert wird.

In dieser Anordnung der vorliegenden Erfindung müssen der Betrieb, durch den Stickstoffoxidgas zu NO_2 -Gas, zu einem Gas eines Peroxids aus Stickstoff, das ein höher Stufe als NO_2 aufweist, oder zu einer Mischung dieser Gase oxidiert wird, und der Betrieb zum Messen der Potentialdifferenz, die an der NO_x -Erfassungszelle über dem Festelektrolyten auftritt, durchgeführt werden, damit sie zuverlässig auftreten. Um dies zu erreichen, ist die Betriebstemperatur ein wichtiger

Faktor und es ist notwendig, die Sauerstoffpumpzelle und die NO_x -Gas-Erfassungszelle durch einen Heizmechanismus derartig zu regeln, daß sie in einen Temperaturbereich von 400°C bis 750°C fallen. Mit anderen Worten, bei einer Temperatur unterhalb 400°C nimmt die Ionenleitfähigkeit des Festelektrolytes an sich ab und es wird schwierig, ein konstantes Ausgangssignal zu erzielen. Bei Temperaturen über 750°C ist andererseits das Oxidieren von NO -Gas schwierig und es können Messungen, die bei dieser Anwendung beabsichtigt sind, nicht durchgeführt werden. Demgemäß ist es erforderlich, daß wenigstens die NO_x -Gas-Erfassungszelle in dem oben erwähnten Temperaturbereich und insbesondere in einem Temperaturbereich von 500 – 700°C gehalten wird. 5

Als ein Beispiel für den Heizmechanismus wird eine plattenförmige Heizeinrichtung 106 verwendet, die eingebettete Heizelemente aus Platin aufweist, welche äußerst stabil bzw. beständig sind. Die plattenförmige Heizeinrichtung 106 ist an dem Festelektrolyten 102, in dem die Sauerstoffpumpzelle oder die NO_x -Erfassungszelle ausgeformt worden ist, oder an Trenneinrichtungen 115 und 114, die die Kanäle 119 aufweisen, welche mit der Atmosphäre in Verbindung stehen, ausgeformt. Die Heizeinrichtung 106 kann natürlich an beiden Seitenabschnitten derartig angeordnet sein, daß sie die Temperaturen der Sauerstoffpumpzelle und der NO_x -Erfassungszelle individuell regelt. Verfahren zum Regeln einer Temperatur umfassen eine Regelung mit Rückführung auf der Grundlage des elektrischen Widerstandes der Heizeinrichtung selbst und eine Regelung mit Rückführung durch einen Temperatursensor wie z. B. ein getrennt vorgesehenes Thermoelement. 10 15

Das Gas in der Meßumgebung wird der Kammer 118 von einem Gaseinlaßanschluß 110 zugeführt. Mit der Sauerstoffkonzentration in der Kammer 118, oder noch korrekter, mit der Sauerstoffkonzentration in der NO_x -Erfassungszelle von 0.01% – 10% ist es notwendig, die an die Sauerstoffpumpe 103 angelegte Spannung derartig zu regeln, daß NO -Gas in Stickstoffoxidgasen zu wenigstens NO_2 -Gas oxidiert wird. Wenn die Langzeitstabilität der die Sauerstoffpumpe 103 bildenden Elektroden 103a, 103b und des Festelektrolyten, an dem beide Elektroden ausgeformt worden sind, berücksichtigt wird, wird es bevorzugt, daß die angelegte Spannung geringer als $1,5\text{ V}$ ist. Es ist erforderlich, daß der Gaseinlaß 110 eine Gasdiffusionswiderstandsfähigkeit aufweist, die es möglich macht, die Stickstoffoxidgase umzuwandeln und die Sauerstoffkonzentration der NO_x -Gas-Erfassungszelle auf 0.01% – 10% zu regeln. In dem Fall, wo die Sauerstoffhilfspumpe 108 so aufgebaut worden ist, daß sie die Sauerstoffkonzentration in der Kammer 118 gleich 0.01% – 10% macht, weist der Gaseinlaß 110 eine Gasdiffusionswiderstandsfähigkeit auf, die diese Regelung der Sauerstoffkonzentration bei einer angelegten Spannung von weniger als $1,5\text{ V}$ hinsichtlich der an der Hilfspumpe 108 für Sauerstoffangelegten Spannung möglich macht. 20 25

In der Kammer 118 ist ein Katalysator 111 zum Oxidieren von Stickstoffoxidgasen ausgeformt. Dies ist gemacht worden, um NO_x -Gas, das in der Sauerstoffpumpe 103 umgewandelt worden ist, daran zu hindern, daß es wieder zu NO -Gas reduziert wird. Es wird bevorzugt, daß der Oxidationskatalysator 111 so vorgesehen ist, daß er die Kammer 118 ausfüllt. 30

In einem Fall, wo die Elektrode 103a der Sauerstoffpumpe 103 und wenigstens die Erfassungselektrode 104, die die NO_x -Gas-Erfassungszelle ausformt, einander gegenüber liegen, ist zwischen der Elektrode 103a und wenigstens der Erfassungselektrode 104 ein poröser Körper 112 angeordnet und der Spalt zwischen diesen Elektroden wird verringert, wobei es dadurch möglich gemacht wird, durch die NO_x -Gas-Erfassungselektrode das NO_x -Gas sofort zu erfassen, welches durch die Sauerstoffpumpe 103 umgewandelt worden ist. Es wird eine bessere Wirkung erzielt, wenn der poröse Körper 112 gemeinsamen Gebrauch des Oxidationskatalysators 111 macht. Wenn der poröse Körper 112 ein stark elektrisch isolierendes Material ist, kann das von der NO_x -Gas-Erfassungszelle ausgegebene Signal extrahiert werden, ohne daß es durch die Spannung beeinflusst wird, die die Sauerstoffpumpe 103 antreibt. Wenn die die Sauerstoffpumpe bildende Schaltung und die die NO_x -Gas-Erfassungszelle bildende Schaltung vollkommen getrennt sind, kann der poröse Körper 112 sogar dann ohne Probleme verwendet werden, wenn er elektrisch leitend ist. 35 40

Die Fig. 7 und 8 sind Darstellungen, die einen Stickstoffoxidsensor, der aus zwei Kammern hergestellt wird, gemäß der vorliegenden Erfindung darstellen. Die vorliegende Erfindung wird nun beschrieben, wobei diese Anordnung als ein Beispiel genommen wird. Es ist anzumerken, daß die Grundanordnung einschließlich der Bestandteilmaterialien und einschließlich des Verfahrens zum Ausformen mit der detaillierten Beschreibung, die gemäß den Fig. 5 und 6 wiedergegeben worden ist, übereinstimmen. 45

Der Festelektrolyt 101, der die Sauerstoffpumpe 103 bildet, ist plattenförmig und weist an seinen beiden Seitenabschnitten die Elektroden 103a, 103b auf. Die Sauerstoffpumpe 103 arbeitet als eine sauerstoffpumpende Zelle, wenn über die Elektroden 103a, 103b eine vorgegebene Spannung angelegt ist. Die Elektrode 103a, die die Sauerstoffpumpe 103 bildet, ist in der Kammer 118 ausgeformt, die durch eine Trenneinrichtung 116 definiert wird. Unter den Stickstoffoxidgasen in der Umgebung, die einer Erfassung unterzogen werden, wird insbesondere NO -Gas zu NO_2 -Gas, zu einem Gas eines Peroxids von Stickstoff, das eine höhere Stufe als NO_2 aufweist, oder zu einer Mischung dieser Gase oxidiert und umgewandelt. Zudem muß Sauerstoff über die äquivalente Menge des Sauerstoffs hinaus, die zum Oxidieren von reduzierendem Gas, wie z. B. Kohlenwasserstoffgase und CO -Gas, das mit NO_x -Gas vorhanden ist, notwendig ist, in die Kammer 118 gepumpt werden. 50 55

Die NO_x -Gas-Erfassungszelle weist den Festelektrolyten 102, die Erfassungselektrode 104 und die Gegenelektrode 105 auf. In einer zweiten Kammer 123, die durch die Trenneinrichtung 116 definiert ist, ist wenigstens die Erfassungselektrode 104 ausgeformt. Die Gegenelektrode 105 kann in der zweiten Kammer 123 auf die gleiche Art und Weise wie die Erfassungselektrode 104 angeordnet sein oder nicht. Es wird jedoch bevorzugt, daß die Gegenelektrode 105 in der Ausnehmung bzw. dem Kanal 119 vorgesehen ist, die/der mit der Atmosphäre in Verbindung steht, welche die Bezugs-umgebung ist. Zudem kann/können an dem die Sauerstoffpumpzelle bildenden Elektrolyten 102 die Erfassungselektrode 104 und/oder die Gegenelektrode 105 ausgeformt sein. 60

Wenn die Sauerstoffkonzentration in der NO_x -Gas-Erfassungszelle oder in den Kammern 0.01% – 10% beträgt, kann die NO_x -Gaskonzentration genau erfaßt werden. Der bevorzugte Bereich der Sauerstoffkonzentrationen liegt jedoch zwischen $0,1\%$ – 5% , wie es zuvor erwähnt worden ist. 65

Demgemäß ist es wünschenswert, die Sauerstoffhilfspumpe 108 zu betätigen, d. h. es wird die Sauerstoffkonzentration in der zweiten Kammer 123 geregelt. Die Sauerstoffhilfspumpe kann entweder durch den Festelektrolyten 101 oder durch den Festelektrolyten 102 aufgebaut sein, an dem die NO_x -Erfassungselektrode 104 ausgeformt worden ist. Die

Sauerstoffhilfspumpe 108 weist wenigstens entweder den Festelektrolyten 101 oder 102, der in Form einer Platte ausgeformt ist, die Elektrode 108a, die in der zweiten Kammer 123 angeordnet ist, und die Elektrode 108b, die außerhalb der Kammer angeordnet ist, auf. Das Anlegen einer vorgegebenen Spannung über die beiden Elektroden 108a, 108b bewirkt, daß diese Bauteile als eine Sauerstoffhilfspumpe arbeiten. Das heißt, wenn die Sauerstoffkonzentration in der zweiten Kammer 123 geringer als der vorgegebene Bereich der Sauerstoffkonzentrationen ist, wird ein Sauerstoffpumpbetrieb derart durchgeführt, daß von der externen Elektrode 108b, die so angeordnet ist, daß sie mit der Atmosphäre in Verbindung steht, Sauerstoff hereingepumpt wird.

Im Gegensatz dazu wird ein Sauerstoffpumpbetrieb derart durchgeführt, daß von der Elektrode 108a innerhalb der zweiten Kammer 123 Sauerstoff abgegeben wird, wenn die Sauerstoffkonzentration in der zweiten Kammer 123 größer ist als der vorgegebene Bereich der Sauerstoffkonzentrationen. Die Sauerstoffkonzentration in der zweiten Kammer 123 wird durch die Sauerstofferfassungszelle gemessen. Die Elektrode 107 zum Erfassen einer Sauerstoffkonzentration ist an dem Festelektrolyten 101 oder 102 in der zweiten Kammer 123 in einem Bereich in der Nähe der NO_x -Gas-Erfassungszelle ausgeformt und es wird, wobei die Gegenelektrode 105 der NO_x -Gas-Erfassungszelle gemeinsam verwendet wird, eine Sauerstoffkonzentration auf der Grundlage der Potentialdifferenz gemessen, die sich zwischen diesen zwei Elektroden entwickelt. Es ist bevorzugt, daß die Gegenelektrode 105 in dem Kanal 119 vorgesehen ist, der mit der atmosphärischen Luft in Verbindung steht, welche die Bezugs Umgebung ist.

Durch Regeln der Antriebsspannung der Sauerstoffhilfspumpe 108 auf der Grundlage der von der Sauerstofferfassungszelle erfaßten Sauerstoffkonzentration kann die Sauerstoffkonzentration in der zweiten Kammer 123 geregelt und die Konzentration der NO_x -Gase auf sehr genaue Art und Weise erfaßt werden.

Das Stickstoffoxidgas wird durch die in der ersten Kammer 118 ausgeformte Sauerstoffpumpe 103 zu wenigstens NO_2 oxidiert, und das reduzierende Gas, das in dem Gas der Meßumgebung auch vorhanden ist, wird auch oxidiert, so daß jeder störende Einfluß bei NO_x -Gasen ausgeschaltet werden kann. Zudem erreichen durch Ausformen eines Oxidationskatalysators in der ersten Kammer 118 und der zweiten Kammer 123 oder durch Befüllen dieser Kammern mit diesem Katalysator umgewandelte NO_x -Gase die NO_x -Gas-Erfassungszelle, ohne daß sie wieder reduziert werden, wobei somit ein äußerst genaues Erfassen der NO_x -Konzentration möglich ist. Der Heizmechanismus in dieser Anordnung der vorliegenden Erfindung entspricht der Beschreibung, die im Zusammenhang mit Fig. 5 wiedergegeben ist.

Das Gas in der Meßumgebung wird der ersten Kammer 118 von dem Gaseinlaßanschluß 110 und der zweiten Kammer 123 von der ersten Kammer 118 durch einen in die zweite Kammer 123 führenden Durchlaß 121 zugeführt. Die an die Sauerstoffpumpe 103 angelegte Spannung wird derartig geregelt, daß Stickstoffoxidgase zu wenigstens NO_2 oxidiert werden. Wenn die Langzeitstabilität der die Sauerstoffpumpe 103 bildenden Elektroden 103a, 103b und des Festelektrolyten, an dem beide Elektroden ausgeformt worden sind, in Betracht gezogen werden, ist es bevorzugt, daß die angelegte Spannung geringer als 1,5 V ist. Demgemäß weist entweder der Gaseinlaß 110 oder der Durchlaß 121 eine Gasdiffusionswiderstandsfähigkeit auf. In dem Fall, wo die Sauerstoffhilfspumpe 108 ausgeformt worden ist, um die Sauerstoffkonzentration in der zweiten Kammer 123 gleich oder größer als 0,01 %–10 % zu machen, weist der Durchlaß 121 von der ersten Kammer zu der zweiten Kammer eine Gasdiffusionswiderstandsfähigkeit auf, die diese Regelung der Sauerstoffkonzentration bei einer angelegten Spannung von weniger als 1,5 V hinsichtlich der an der Sauerstoffhilfspumpe 108 angelegten Spannung möglich macht.

In jeder der in Verbindung mit den Fig. 5 bis 8 beschriebenen Anordnungen wird das Ausgangssignal der NO_x -Gas-Erfassungszelle unter Verwendung des Ausgangssignals in der Sauerstofferfassungszelle korrigiert, die in der Kammer angeordnet ist, und es wird als der emp-Wert des NO_x -Gases erfaßt, wobei es dadurch möglich gemacht wird, den Einfluß der Konzentration des auch vorhandenen Sauerstoffs zu verringern. Das Ergebnis ist ein besonders genaues Erfassen von Stickstoffoxidgasen. In einem Fall, wo durch die NO_x -Erfassungselektrode 104 aufgrund der gleichzeitig ablaufenden elektrochemischen Reaktionen mit Sauerstoff und NO_x ein Mischpotential erzeugt wird, verringert das Ausformen der Erfassungselektrode 104 und der gegenüberliegend angeordneten Elektrode 105 in der gleichen Kammer die Anfälligkeit gegenüber dem Einfluß von auch vorhandener Sauerstoffkonzentration und es verbessert die Genauigkeit der Erfassung von Stickstoffoxidgas. Zudem ist es nicht notwendig, für die Gegenelektrode eine Ausnehmung bzw. einen Kanal zur Atmosphäre getrennt auszuformen.

Es ist möglich, einen Stickstoffoxidsensor aufzubauen, der eine Sauerstoffpumpe verwendet, um Sauerstoff elektrochemisch hereinzupumpen oder abzugeben, wobei die Sauerstoffkonzentration in der NO_x -Gas-Erfassungszelle geregelt wird, um innerhalb eines Bereichs zwischen 0,01 und 10 % zu fallen, wobei dadurch NO_x -Gas oxidiert und der störende Einfluß von Stickstoffoxidgasen, sowie der störende Einfluß von auch vorhandenen reduzierendem Gas ausgeschaltet wird, wobei dadurch eine hohe Empfindlichkeit und eine sehr gute Stabilität vorgesehen ist.

Dieser Aspekt der vorliegenden Erfindung wird nun im Detail in Bezug auf bestimmte Beispiele beschrieben, obwohl die Erfindung keineswegs auf diese Beispiele eingeschränkt ist.

Beispiel 3

Ein Stickstoffoxidsensor, der die Sauerstoffpumpe 103, die Sauerstoffhilfspumpe 108, die NO_x -Gas-Erfassungszelle 104 und die Sauerstofferfassungszelle 107 aus den in Fig. 5 gezeigten Bauteilen aufweist, wurde unter Verwendung der vorher dargelegten Materialien und des vorher dargelegten Verfahrens hergestellt. Um die Sauerstoffpumpe 103 herzustellen, wurde eine rohe bzw. ungesinterte Platte bzw. Schicht (green sheet), die ein 6 Mol-% Yttriumstabilisiertes Zirkoniumdioxid-Substrat (6 Mol-% yttriumstabilized zirconia substrate) verwendet, welches die Abmessungen von 0,2 (Dicke)×6 (Breite)×180 mm aufweist. In der Kammer und in dem Kanal zur Atmosphäre wurden durch Auftragen einer Platin-Paste auf die rohe Platte durch Siebdruck Elektroden ausgeformt.

Was die NO_x -Gas-Erfassungszelle 104 betrifft, wurde eine rohe Platte aus dem gleichen Material und den gleichen Abmessungen wie für die Sauerstoffpumpe verwendet. In der Kammer wurde durch Auftragen einer Oxidverbundpaste aus NiCr_2O_4 auf die rohe Platte eine Erfassungselektrode durch Siebdruck ausgeformt. In dem Kanal zur Atmosphäre wurde durch Auftragen einer Platin-Paste auf die rohe Platte eine Erfassungselektrode durch Siebdruck ausgeformt. Die

Oxidverbundpaste (compound oxide paste) aus NiCr_2O_4 wurde erzielt, wobei einer Kugelmühle zum Mahlen von NiCr_2O_4 -Pulver verwendet wurde, das durch ein Festphasen-Verfahren hergestellt wird, wobei das gemahlene Pulver getrocknet und anschließend mit Ethylzellulose und einem Verdünnungsmittel gemischt wird.

Die Sauerstoffhilfspumpe 108 wurde stromabwärts der Sauerstoffpumpe 103 an der die Sauerstoffpumpe 103 bilden-
den rohen Platte ausgeformt. In der Kammer und dem Kanal zur Atmosphäre wurden Elektroden durch Auftragen einer
Platin-Paste auf die rohe Platte durch Siebdruck ausgeformt.

Die Sauerstoff-Erfassungszelle 107 wurde an der die NO_x -Gas-Erfassungszelle bildenden rohen Platte ausgeformt. Die
Elektrode zum Erfassen der Sauerstoffkonzentration in der Kammer wurde durch Auftragen einer Platin-Paste auf die
rohe Platte durch Siebdruck ausgeformt. Die Gegenelektrode wurde durch gemeinsames Verwenden der Gegenelektrode
der NO_x -Gas-Erfassungszelle erzielt.

Die Heizeinrichtung 106 wurde durch Siebdruck einer sehr reinen Platin-Paste ausgeformt, die eine andere als die für
die Elektroden ist. An einer rohen Platte aus dem gleichen Material und den gleichen Abmessungen wie denen der Sau-
erstoffpumpe wurde eine Druckschicht aus sehr reinem Aluminiumoxid ausgeformt; an der Druckschicht wurde ein
Heizmuster aufgedruckt und an dem Heizmuster wurde eine weitere Schicht aus sehr reinem Aluminiumoxid ausge-
formt.

Die Größe des Gaseinlasses betrug 0,1 (Dicke)×0,5 (Breite)×11 mm. Die Dicke der die Kammer bildenden rohen
Platte der Kammerwandung betrug 40 μm .

Die rohen Platten mit den Elektroden und der Heizeinrichtung, die an diesen in der Art ausgeformt wurden, wie es
oben beschrieben wurde, wurden zu einem Laminat gestapelt und bei 1400°C fünf Stunden lang gesintert, wobei dadurch
ein Stickstoffoxidsensor mit einer integrierten Sauerstoffpumpzelle, einer NO_x -Gas-Erfassungszelle und einer Heizein-
richtung ausgeformt wurde.

Der hergestellte Sensor wurde in einem Simulationsgas mit bekannter Zusammensetzung angeordnet, während es
durch die eingebettete Heizeinrichtung auf einer Temperatur von 600°C gehalten wurde. Das Ausgangssignal des Sen-
sors wurde unter diesen Bedingungen geprüft. Die Sauerstoffhilfspumpe wurde derartig geregelt, daß die Sauerstoffkon-
zentration in der Kammer 4% betrug, und an die Sauerstoffpumpzelle wurde eine Spannung derartig angelegt, daß Sau-
erstoff in die Kammer gepumpt wurde. Die Ergebnisse sind so, wie sie in Tabelle 1 gezeigt sind. Es wurde ein Ausgangs-
signal proportional zu dem Logarithmus der Summe der NO_2 - und NO -Gaskonzentrationen ohne Einfluß der Konzentra-
tionen von C_3H_6 , CO und Sauerstoff erzielt.

Tabelle 1

Nr.	Simulationsgaszusammensetzung						$\text{NO}+\text{NO}_2$ (ppm)	Sensor- ausgangs- signal (mV)
	NO (ppm)	NO_2 (ppm)	O_2 (%)	C_3H_6 (ppm)	CO (ppm)	N_2 (ppm)		
1	50	0	0,005	0	0	Rest	50	35
2	50	50	0,005	0	0	Rest	100	50
3	100	50	0,005	0	0	Rest	150	60
4	100	50	0,005	100	0	Rest	150	60
5	100	50	0,005	100	100	Rest	150	61
6	100	50	0,5	100	100	Rest	150	61
7	100	50	10	100	100	Rest	150	59

Beispiel 4

Es ist ein Stickstoffoxidsensor, der die Sauerstoffpumpe, die Sauerstoffhilfspumpe, die NO_x -Gas-Erfassungszelle und
die Sauerstoff-Erfassungszelle aus den in Fig. 7 gezeigten Bauteilen aufweist, hergestellt worden. Die Materialien und
Qualitäten dieser Bauteile, ihre Abmessungen und die Sinterbedingungen waren die gleichen wie in Beispiel 3.

Die Sauerstoffpumpe wurde in der ersten Kammer angeordnet und die NO_x -Gas-Erfassungszelle, die Sauerstoffhilfs-
pumpe und die Sauerstoff-Erfassungszelle wurden in der zweiten Kammer angeordnet. Die Gegenelektrode wurde in ei-
nem Kanal zur Atmosphäre ausgeformt und von der Gegenelektrode des Sauerstoffsensors wurde gemeinsam Gebrauch
gemacht.

Der hergestellte Sensor wurde in einem Simulationsgas mit bekannter Zusammensetzung angeordnet, während dieses
durch die eingebettete Heizeinrichtung auf einer Temperatur von 600°C gehalten wurde. Das Ausgangssignal des Sen-
sors wurde geprüft. Die Sauerstoffhilfspumpe wurde derartig geregelt, daß die Sauerstoffkonzentration in der Kammer

gleich 4% betrug und an die Sauerstoffpumpzelle wurde eine Spannung derartig angelegt, daß in die Kammer Sauerstoff eingesaugt wurde. Die Ergebnisse sind so, wie sie in Tabelle 2 gezeigt sind. Es wurde ein Ausgangssignal proportional zu dem Logarithmus der Summe der NO_2 - und NO -Gaskonzentrationen ohne Einfluß der Konzentrationen von C_3H_6 , CO und Sauerstoff erzielt.

Tabelle 2

Nr.	Simulationsgaszusammensetzung						$\text{NO}+\text{NO}_2$ (ppm)	Sensor- ausgangs- signal (mV)
	NO (ppm)	NO_2 (ppm)	O_2 (%)	C_3H_6 (ppm)	CO (ppm)	N_2 (ppm)		
1	50	0	0,005	0	0	Rest	50	36
2	50	50	0,005	0	0	Rest	100	51
3	100	50	0,005	0	0	Rest	150	60
4	100	50	0,005	100	0	Rest	150	61
5	100	50	0,005	100	100	Rest	150	62
6	100	50	0,5	100	100	Rest	150	60
7	100	50	10	100	100	Rest	150	63

Beispiel 5

Es ist ein Stickstoffoxidsensor, der die Sauerstoffpumpe, die Sauerstoffhilfspumpe, die NO_x -Gas-Erfassungszelle und die Sauerstoff Erfassungszelle aus den in Fig. 7 gezeigten Bauteilen aufweist, hergestellt worden und es wurde der Einfluß der Sauerstoffkonzentration in der zweiten Kammer auf die Empfindlichkeit gegenüber NO_x und gegenüber der Ansprechgeschwindigkeit untersucht. Die Sauerstoffkonzentration in der Kammer wurde durch den Sauerstoffsensor erfaßt und durch die Sauerstoffhilfspumpe geregelt. Die Materialien und die Qualitäten dieser Bauteile, ihre Abmessungen und die Sinterbedingungen waren die gleichen wie in Beispiel 4.

Der erzeugte Sensor wurde in NO_x -Gasen angeordnet, die aus 500 ppm von NO und 50 ppm von NO_2 bestehen, während sie durch die eingebettete Heizeinrichtung auf einer Temperatur von 600°C gehalten wurden. Das Ausgangssignal des Sensors wurde untersucht und die Ergebnisse sind so, wie sie in Fig. 9 gezeigt sind. Bei Sauerstoffkonzentrationen unterhalb 0,01% war die Empfindlichkeit gegenüber NO_x hoch und es gab einen merklichen Anstieg der Ansprechgeschwindigkeit. Bei Sauerstoffkonzentrationen über 10% war die Empfindlichkeit gegenüber NO_x etwas niedriger und es trat ein merklicher Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit auf.

Beispiel 6

Es wurde ein Stickstoffoxidsensor, der die Sauerstoffpumpe, die Sauerstoffhilfspumpe, die NO_x -Gas-Erfassungszelle, die Sauerstoff Erfassungszelle und den porösen Körper von den in Fig. 5 gezeigten Bauteilen aufweist, hergestellt. Die Dicke der die Kammer bildenden rohen Kammerwandungsplatte betrug $40\text{ }\mu\text{m}$ und die Sauerstoffpumpenelektrode in der Kammer und die NO_x -Erfassungselektrode wurden so hergestellt, daß sie einander über einen porösen Film aus Aluminiumoxid berühren. Zudem wurde ein Sensor derartig hergestellt, daß die Sauerstoffpumpenelektrode in der Kammer und die NO_x -Erfassungselektrode so hergestellt wurden, daß sie miteinander über einen porösen Film in Verbindung stehen, der durch Halten von Palladium an Aluminiumoxid erzielt wurde. Die Materialien und Qualitäten der Sauerstoffpumpe, der Sauerstoffhilfspumpe, der NO_x -Gas-Erfassungszelle und der Sauerstoff Erfassungszelle, ihre Abmessungen und die Sinterbedingungen waren die gleichen wie in Beispiel 1. Die Gegenelektrode wurde in einem Kanal zur Atmosphäre ausgeformt und von der Gegenelektrode des Sauerstoffsensors wurde gemeinsamer Gebrauch gemacht.

Die hergestellten Sensoren wurden in NO_x -Gasen angeordnet, die aus 50–400 ppm von NO und 50 ppm von NO_2 bestehen, während sie durch die eingebettete Heizeinrichtung auf einer Temperatur von 600°C gehalten wurden. Das Ausgangssignal des Sensors wurde untersucht. Die Sauerstoffhilfspumpe wurde derartig geregelt, daß die Sauerstoffkonzentration in der Kammer gleich 4% betrug. Die Ergebnisse sind so, wie sie in Fig. 10 gezeigt sind. Zum Vergleich wurde auch eine Messung unter Verwendung des in Beispiel 4 gezeigten Sensors durchgeführt und diese Ergebnisse sind ebenso in Fig. 10 gezeigt. Wenn man einen Vergleich mit dem Sensor aus Beispiel 4 ohne dem porösen Körper zieht, ist zu sehen, daß die Abhängigkeit des Sensorausgangssignals von der NO_x -Konzentration viel größer war, wenn die Sauerstoffpumpenelektrode und die NO_x -Erfassungselektrode so hergestellt waren, daß sie miteinander über den porösen Aluminiumoxiddkörper verbunden waren. Es wird auch erkannt, daß die Abhängigkeit des Sensorausgangssignals von der NO_x -Konzentration sogar dann größer gemacht wurde, wenn der poröse Film durch Halten von Palladium an dem Aluminiumoxid erzielt wurde.

Somit wird durch den Stickstoffoxidsensor gemäß diesem Aspekt der vorliegenden Erfindung NO -Gas und insbesondere NO_2 -Gas unter den Stickstoffoxidgasen in einer Meßumgebung zu NO_2 -Gas, zu Peroxiden von Stickstoff, die eine

höhere Stufe als NO_2 aufweisen, und zu einer Mischung davon oxidiert und umgewandelt und es wird auf der Grundlage der NO_x -Konzentration über einer Erfassungselektrode und einer Gegenelektrode eine Potentialdifferenz erfaßt, um es möglich zu machen, daß die Stickstoffoxidgaskonzentration erfaßt wird. Zudem können die Konzentrationen von Stickstoffoxiden ohne den störenden Einfluß von reduzierenden Gasen, wie zum Beispiel Kohlenwasserstoffgas, das durch C_3H_6 typisiert ist, und CO -Gas, erfaßt werden.

In Bezug auf die Fig. 11 bis 13 wird eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beschrieben.

Als NO_x -Katalysatoren werden Platin und Rhodium verwendet, aber als die Potentialdifferenzfassungselektrode an sich (die gegenüber Sauerstoff und NO_x aktiv ist) wird keine Legierung daraus verwendet. Die vorliegende Erfindung behält bei, daß eine Elektrode gemäß der Erfindung gemäß einem Prinzip verwendet wird, das sich von dem der herkömmlichen Konzentrationspotentialdifferenz unterscheidet. Das heißt, ein Mischpotential [das Elektrodenpotential (die Potentialdifferenz in Bezug auf die Gegenelektrode) der Erfassungselektrode, welche durch NO_x und O_2 bestimmt wird], die durch die gleichzeitige Mitwirkung von NO_x und Sauerstoff in der Oxidations-Reduktions-Reaktion von NO_x (NO , NO_2), die die Reaktion der NO_x -Erfassungselektrode ist, wird als ein Ausgangssignal verwendet. Die Anordnung eines solchen Sensors ist in den Fig. 11 und 12 gezeigt. Solange wie eine Erfassungselektrode 202 und eine Gegenelektrode 203 (die gegenüber NO_x inaktiv ist) an dem gleichen Festelektrolytsubstrat aus Zirkoniumdioxid angeordnet sind, ist die Anordnung dieser Elektroden nicht auf besondere Weise eingeschränkt. Es reicht aus, wenn in der Umgebung der Erfassungselektrode Sauerstoff vorhanden ist und es wird ein Mischpotential gebildet. Die Gegenelektrode 203 muß unter den Gebrauchsbedingungen nur auf NO_x nicht ansprechen. Demgemäß ist die Gegenelektrode gewöhnlich nur aus Platin ausgeformt oder es wird zu dem Platinzirkoniumdioxid zugegeben, um die Elektrodenzusammensetzung einzustellen.

In der in Fig. 13 gezeigten Anordnung ist beispielsweise die Umgebung an der Seite der Gegenelektrode 203 auf natürliche Weise als die Atmosphäre hergestellt.

In einem Fall, wo an dem Seitenabschnitt der Gegenelektrode 203 in Fig. 13 kein NO_x vorhanden ist, kann gemäß der Erfindung zum Beispiel eine gegenüber NO_x nicht empfindliche Elektrode mit einer Pt-Rh-Legierung verwendet werden und es sollte offensichtlich sein, daß dies in den Schutzzumfang der Erfindung fällt.

In den Fig. 11, 12 und 13 weisen die Elektroden 202, 203 jeweils Anschlußleitungen 204a, 204b auf und eine Trenneinrichtung 205 isoliert die Gegenelektrode 203 von den zu erfassenden Gasen.

Mit einer Oxidelektrode, wie zum Beispiel eine aus NiCr_2O_4 , wie bis her berichtet wurde, ist die Leitfähigkeit des Elektrodenfilms an sich unter diesen Bedingungen gering und es ist notwendig, unterhalb der Elektrode eine Sammeleinrichtung auszubilden, um die Reaktionsladung aufzunehmen. Weil die Elektrodenimpedanz der Oxidelektrode an sich hoch ist, ist die Elektrode gegenüber Lärm anfällig, wenn sie in einem Kraftfahrzeug verwendet wird, was somit das Sichern von Genauigkeit schwierig macht. Sogar wenn versucht wird, die Elektrodengröße zu vergrößern, bedeutet die Tatsache, daß die Elektrode an sich eine geringe Leitfähigkeit aufweist, daß ohne eine Sammeleinrichtung keine Potentialdifferenz wirksam gemessen werden kann.

Obwohl eine Edelmetallelektrode eine gute Leitfähigkeit aufweist, ist eine, die NO_x als ein Mischpotential erfassen kann, nicht erhältlich. Bisher verwendete Edelmetalle in NO_x -Sensoren vom Typ einer Potentialdifferenz weisen eine Katalysatoreigenschaft auf oder sind bloße Sammeleinrichtung, wie es oben dargelegt ist. Die vorliegende Erfindung basiert auf der Idee, daß in einer NO_x -Erfassungselektrode ein Film mit einer Pt-Rh-Legierung verwendet wird, um die Sauerstoffadsorptionsfähigkeit des Platins und die katalytische Fähigkeit des hinzugegebenen Rhodiums an der gleichen Elektrode zu erzielen, und daß die NO_x -Potentialdifferenz erfaßt wird, die aufgrund des Mischpotentials entsteht. Demgemäß sollten die Legierungsdispersionsfähigkeit von Rhodium (die Konzentration der Rhodiumzugabe) und die Empfindlichkeit von Rhodium eine Korrelation aufweisen und dies ist tatsächlich das Ergebnis, das erzielt worden ist.

Wenn jedoch eine Edelmetallelektrode gegenüber Sauerstoff an sich aktiv ist und ein Erfassen durch das Verfahren einer Konzentrationspotentialdifferenz, das zum Beispiel die in Fig. 13 gezeigte Anordnung verwendet, durchgeführt wird, wird eine Schwankung der Sauerstoffkonzentration an dem Seitenabschnitt der Erfassungselektrode 202 direkt erfaßt und es ist daher notwendig, eine genaue Regelung des Partialdrucks von Sauerstoff in der Umgebung der Erfassungselektrode durchzuführen. Tatsächlich bedeutet das nicht mehr, als daß eine Messung durch einen Sauerstoffkonzentrationssensor in einem Bereich durchgeführt wird, in dem die Sauerstoffkonzentration etwa Null ist. In diesem Bereich der Sauerstoffkonzentration ist die Abhängigkeit des Ausgangssignals von der Sauerstoffkonzentration sehr hoch und eine genaue Regelung der Konzentration ist im wesentlichen unmöglich.

Im Gegensatz dazu ist mit dem Erfassen vom Typ eines Mischpotentials gemäß dem Verfahren der Erfindung die Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration sehr gering und es hat sogar eine sehr grobe Regelung der Sauerstoffkonzentration im wesentlichen auf das NO_x -Ausgangssignal beinahe keine Wirkung. Als Folge kann die Elektrode mit Pt-Rh-Legierung gemäß dieser Anordnung tatsächlich in Umgebungen, sogar einschließlich Fahrzeugumgebungen, verwendet werden.

Der Aufbau eines Sensors, der in einem Kraftfahrzeugabgas NO und NO_2 als Gesamt- NO_x erfassen kann, ist in den Fig. 17 und 18 dargestellt. Das NO und NO_2 in Abgas wird in einer ersten Kammer durch eine in der gleichen Kammer angeordnete Sauerstoffpumpelektrode in eine Komponente mit einem Gas von entweder NO oder NO_2 umgewandelt und es wird in einer zweiten Kammer durch die Elektrode der vorliegenden Erfindung eine Potentialdifferenzfassung durchgeführt. Es wird insbesondere in einem Fall, wo NO_x als NO_2 erfaßt wird, durch die Pumpelektrode Sauerstoff in die erste Kammer gepumpt, um das NO zu oxidieren. Die Pumpspannung wird dagegen umgedreht, um Sauerstoff aus der ersten Kammer abzugeben, wenn NO_x als NO durch Reduktion von NO_2 erfaßt wird.

In jedem Fall wird die Sauerstoffkonzentration in der ersten Kammer durch den in der zweiten Kammer angeordneten Sauerstoffsensor der Regelung mit Rückkopplung unterzogen. Dadurch, daß das oben beschriebene Mischpotentialerfassungsverfahren in der in den Fig. 17 und 18 dargestellten Sensoranordnung verwendet wird, wird die starke Abhängigkeit von dem Partialdruck des Sauerstoffs, die die Edelmetallelektrode bisher aufgewiesen hat, stark abgeschwächt, so daß eine derartige Elektrode in einem Kraftfahrzeugsensor verwendet werden kann, der Gesamt- NO_x erfassen kann.

Es wird das bekannte feste, elektrolytische Substrat aus Zirkoniumdioxid verwendet. Das Verfahren zum Ausformen der Elektrode für diese Erfindung ist im allgemeinen das Siebdruckverfahren. Das Siebdruckverfahren kann als das Sub-

strat, an dem Bedrucken durchgeführt wird, eine rohe Platte verwenden. Obwohl es selbstverständlich möglich ist, ein gesintertes Substrat zu verwenden, ist die Verwendung einer rohen Platte sehr von Vorteil, da jede Form erzielt werden kann und komplizierte Schichtstrukturen leicht ausgeformt werden können. Zudem ist die Adhäsion gegenüber Oxid-

5 Elektroden viel höher als wenn ein gesintertes Substrat verwendet wird. Es ist anzumerken, daß jedoch die vorliegende Erfindung nicht auf eine rohe Platte eingeschränkt ist.

Zudem ist die Erfindung nicht auf ein Formverfahren eingeschränkt, das auf dem Siebdruck basiert. Verfahren, die verwendet werden können, weisen das Dünn-Film-Sputtern, das Beschichten mit einer Kolloidlösung, etc. auf.

Ein Legierungselektrodenmaterial, das eine Platin- und Rhodiumlegierung aufweist, oder ein Metallkeramikelektrodenmaterial, das eine Platin-Rhodium-Legierung und Zirkoniumdioxid aufweist, wird in der Form einer Paste verwendet, die durch Kneten von Pulver dieser Materialien mit einem organischen Binder, wie zum Beispiel PVA, einem Lösungsmittel davon und einem Dispersionsmittel erzielt werden. Die Paste wird durch das Siebdruckverfahren aufgetragen. Es kann individuelles Pulver von Platin und Rhodium oder Legierungspulver von diesen verwendet werden. Wenn eine gemischte Paste aus Platinpulver und Rhodiumpulver bei einer hohen Temperatur von 1200°C oder mehr gesintert wird, findet das vollständige Legieren statt. Der Grund dafür ist der, daß es erforderlich ist, die rohe Platte aus Zirkoniumdioxid bei einer Temperatur von 1300°C oder mehr zu sintern.

Hinsichtlich eines Verfahrens einer Zugabe von Zirkoniumdioxid zu Platin und Rhodium wird das Pulver des Materials durch Mitfällung in einem System erzielt, in dem zum Beispiel eine wäßrige Lösung von Zirkoniumsäure zu einer wäßrigen Lösung einer Platinsäure direkt hinzugegeben wird (das gleiche gilt für eine wäßrige Lösung aus Rhodium).

Ein Material, das durch gleichzeitige Zugabe von Y_2O_3 zu Zirkoniumdioxid und das Versehen dieses Materials mit Ionenleitfähigkeit erzielt wird, wird auf die gleiche Art und Weise hergestellt. Die Zugabe von Zirkoniumdioxid ist wirksam, um die gesinterte Zusammensetzung der Elektrode zu regeln. Die Menge an zugegebenen Zirkoniumdioxid wird in Übereinstimmung mit der Menge des Schrumpfens durch Sintern der rohen Platte aus Zirkoniumdioxid und der gewünschten Elektrodenzusammensetzung eingestellt. Im allgemeinen werden in Bezug auf die Elektrodenmetallkomponente 1-2 Gewichts-% zugegeben und hinsichtlich der Elektrodenzusammensetzung wird eine Menge von 5-15 Gewichts-% bevorzugt.

Das Ausformen der Pt-Rh-Elektrode der vorliegenden Erfindung in einem Sensorsubstrat, das durch stapelweises Anordnen und durch Sintern von rohen Platten aus Zirkoniumdioxid erzielt wird, ist leicht durchzuführen und für das Verbessern der NO_x -Empfindlichkeitscharakteristik sehr wirkungsvoll. Es ist zum Beispiel wirksam, als das Sensorsubstrat eine Zirkoniumdioxid-Platte mit hoher Ionenleitfähigkeit zu verwenden, zu der 8 Mol-% von Y_2O_3 zugegeben worden sind. In einem tatsächlichen Sensor wird die Menge an zugegebenen Y_2O_3 in der rohen Platte aus Zirkoniumdioxid auf der Grundlage der Substratfestigkeitscharakteristik und der Langzeitstabilität bestimmt. Mit anderen Worten, es ist eine Y_2O_3 -Zusammensetzung erwünscht, die hinsichtlich der Langzeitstabilität keine Probleme verursacht, wie zum Beispiel eine, die keine Kristallumwandlung verursacht und die eine hohe Festigkeit aufweist.

Es werden nun detaillierte Beispiele beschrieben.

Beispiel 7

Ein Basisherstellungsverfahren und Eigenschaften gemäß der Erfindung sind wie folgt:

Es wurde ein Sensorprüfstück mit der in Fig. 1 gezeigten Anordnung hergestellt, wobei als ein Sauerstoffionenleiter eine rohe Platte 211 aus Zirkoniumdioxid verwendet wurde, zu der 8 Mol-% von Y_2O_3 zugegeben worden sind. Die rohe Platte wurde durch eine Verfahren, das ein Schabermesser bzw. ein Rakelmesser verwendet, mit einer Dicke von 0,3 mm hergestellt und sie wurde auf eine Probengröße von 4 mm x 6 mm geschnitten. Als das Material für die Erfassungselektrode 202 wurde eine Paste verwendet, die dadurch hergestellt wurde, daß eine vorgeschriebenen Menge eines organischen Binders und eines organischen Lösungsmittels zu einem Pt-Rh-Legierungs-Pulver zugegeben und diese zusammen geknetet wurden. Die Menge an zugegebenen Rhodium betrug hinsichtlich der Gesamtmenge des Platins und des Rhodiums 5 Gewichts-%. Zu der Paste wurde Zirkoniumdioxid zugegeben, um die Elektrodenporosität einzustellen. Um die Gegenelektrode 203 zu erzielen, wurde an der Oberfläche der Platte 211 aus Zirkoniumdioxid eine Platinpaste aufgedruckt, um mit der Erfassungselektrode 202 ein Elektrodenpaar auszuformen. Zu der Paste wurde Zirkoniumdioxid in dispergierter Form zugegeben, um die Elektrodenzusammensetzung auf die gleiche Art wie die Erfassungselektrode 202 einzustellen.

Das somit hergestellte Plattenprobestück wurde bei 1400°C gesintert, die Anschlußleitungen 204a, 204b wurden an den Elektroden 202, 203 jeweils angeordnet und das Probestück wurde anschließend hinsichtlich der Empfindlichkeit gegenüber NO -Gas und NO_2 -Gas ausgewertet.

Um die Empfindlichkeit gegenüber diesen Gasen auszuwerten, wurde in einem Elektroofen ein Quarzrohr angeordnet, das Probestück wurde in das Quarzrohr eingeführt und es wurde die Potentialdifferenz über der Erfassungselektrode 202 und der Gegenelektrode 203 erfaßt, während das Meßgas durch das Rohr geströmt ist. Das Meßgas wurde alle fünf Liter in Bezug auf die gesamte Strömungsmenge gemessen, während 4% O_2 und 50 ppm von NO oder NO_2 zu einer N_2 -Base hinzugegeben wurden. Die Meßtemperatur wurde durch Regeln des Elektroofens geregelt, wobei ein in der Nähe des Sensorprobestücks vorgesehenes Thermoelement verwendet wurde. Die erzielte Temperatur der Umgebung betrug 600°C. Die Abhängigkeit des Sensorausgangssignals von der Konzentration von NO_x ist in Fig. 14 für NO_2 und NO gezeigt. Aus diesen Ergebnisse wird erkannt, daß die Empfindlichkeit gegenüber NO_2 im Vergleich mit der im Stand der Technik erwähnten $NiCr_2O_4$ -Erfassungselektrode ein äquivalentes oder höheres Ausgangssignal anzeigt. Die Elektrode ist auch gegenüber NO empfindlich.

Beispiel 8

Es wurden Sensorprobestücke, die auf die gleiche Weise wie in Beispiel 7 hergestellt wurde, vorbereitet, aber das Verhältnis von Rhodium in den Probestücken wurde geändert. Die Einstellung der Verhältnisse von Platin und Rhodium in

den Zusammensetzungen wurde unter Verwendung von gemischten Pulvern aus Platin und Rhodium durchgeführt. Die prozentualen Anteile von Rhodium in der Zusammensetzung betrugen 0,1%, 0,5%, 1,0%, 3,0%, 5,0%, 7,0%, 50% und 100% in bezug auf die Gesamtmenge an Platin und Rhodium. Die Empfindlichkeitsmessung wurde unter Verwendung einer Vorrichtung durchgeführt, die zu der in Beispiel 7 beschriebenen ähnlich ist, und die Empfindlichkeit gegenüber NO (50 ppm) oder NO₂ (50 ppm) wurde alle fünf Liter in Bezug auf die gesamte Gasströmung bei einer Umgebungstemperatur von 600°C bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 und in Fig. 15 gezeigt. Aus diesen Ergebnissen ist zu verstehen, daß bei einem Rhodium-Verhältnis von 0,5% oder größer eine hohe Empfindlichkeit gegenüber NO₂ erzielt wurde. Es wird auch erkannt, daß die Empfindlichkeit gegenüber NO bei Rhodium-Verhältnissen von mehr als 0,5% und weniger als 50% erzielt wurde.

Tabelle 3

Rh-Zusammensetzungs- verhältnis (Gewichts-%)	NO-Empfindlichkeit (mV)	NO ₂ -Empfindlichkeit (mV)
0,1	-0,1	0,8
0,5	-4,3	30,3
1,0	-13,6	50,2
3,0	-17,9	68,8
5,0	-15,4	58,5
7,0	-6,0	51,5
50	-3,0	29,4
100	-0,1	24,7

Beispiel 9

Es wurde ein Probestück auf eine Art und Weise hergestellt, die der in Beispiel 7 beschriebenen ähnlich ist. In diesem Beispiel wurde das Probestück zu den in den Fig. 17 und 18 gezeigten Anordnungen zusammengebaut, nachdem Elektroden an der rohen Platte aus Zirkoniumdioxid aufgedruckt wurden.

Zwischen einem festen, elektrolytischen Substrat 206 zum Einpumpen von Sauerstoff und einem gegenüberliegenden festen, elektrolytischen Substrat 207 für einen NO_x-Sensor und einen Sauerstoffsensor ist eine Abstandseinrichtung 219 mit einem ersten Einlaß für Meßgas und einem zweiten Einlaß, der diesem Einlaß gegenüberliegt und von diesem beabstandet angeordnet ist, angeordnet, wobei dadurch eine erste Kammer 214 und eine zweite Kammer 215 ausgeformt sind. Das Substrat 206 weist an seinen oberen und unteren Seitenabschnitten an der Seite der ersten Kammer 241 Sauerstoffpumpelektroden 209a, 209b auf. Das Substrat 207 weist an seinen oberen und unteren Seitenabschnitten jeweils eine NO_x-Erfassungselektrode 210a und ihre Gegenelektrode 210b, sowie an seinen oberen und unteren Seitenabschnitten jeweils eine Sauerstofferefassungselektrode 211a und ihre Gegenelektrode 211b auf. Die Sauerstoffelektrode 209b ist dem Inneren der ersten Kammer 214 zugewandt und die NO_x-Erfassungselektrode 210a und die Sauerstofferefassungselektrode 211a sind dem Inneren der zweiten Kammer 215 zugewandt.

In dem Beispiel der Fig. 18 sind die Sauerstofferefassungselektrode 211a und ihre Gegenelektrode 211b dem Inneren der zweiten Kammer zugewandt, aber in anderer Hinsicht ist diese Anordnung die gleiche, wie die aus dem in Fig. 17 gezeigten Beispiel.

Es ist eine Trenneinrichtung 208b einer/eines Bezugsumgebungsausnehmung bzw. -kanal für den NO_x-Sensor und den Sauerstoffsensor angeordnet, wobei sie dem Substrat 206 durch eine Abstandseinrichtung 220 zugewandt ist, wobei dadurch ein Sauerstoffeinlaßkanal 217 zum Hereinpumpen von Sauerstoff ausgeformt wird. Zudem ist eine Trenneinrichtung 208a eines Sauerstoffeinlaßkanals zum Hereinpumpen von Sauerstoff angeordnet, wobei sie dem Substrat 207 über eine Abstandseinrichtung 221 zugewandt ist, wobei dadurch für den NO_x-Sensor und den Sauerstoffsensor ein Bezugsumgebungskanal 216 ausgeformt wird; Die Kanäle 216, 217 stehen mit der Bezugsumgebung (der Atmosphäre) in Verbindung. Die Kanäle 216, 217 sind als die Sauerstoffpumpleitung wirksam.

Über die NO_x-Erfassungselektrode 210a und über die NO_x-Gegenelektrode wird eine Potentialdifferenz V1 und über die Sauerstoffpumpelektroden 209a, 209b und die Sauerstofferefassungselektrode 211a und ihre Gegenelektrode 211b wird eine Potentialdifferenz V2 erfaßt.

In der Sensoranordnung der in den Fig. 17 und 18 gezeigten Beispiele wird die Sauerstoffkonzentration in dem Abgas, das der ersten Kammer 214 zugeführt wird, durch die Pumpelektroden 209a, 209b eingestellt, um ein NO_x-Gas mit einer einzigen Komponente zu erzielen. Das zu dem Einzelkomponentengas aus NO oder NO₂ umgewandelte NO_x wurde durch die Pt-Rh-(5%)-Elektroden 211a, 211b in der zweiten Kammer 215 als eine Potentialdifferenz erfaßt. Die Sauerstoffkonzentration in der zweiten Kammer 215 wurde durch die Pumpelektroden 211a, 211b auf einen vorgegebenen Konzentrationsbereich eingestellt. Die Konzentration von NO oder NO₂ wurde durch die erfindungsgemäßen, in der

zweiten Kammer 215 ausgeformten Elektroden 210a, 210b als das einzelne Ausgangssignal V1 erfaßt. Die Ausgangssignalcharakteristik von Gesamt- NO_x wurde in einem gemischten Gas aus NO (25 ppm) und NO_2 (25 ppm) für den Fall des NO_2 -Erfassungsverfahrens und für den Fall des NO -Erfassungsverfahrens bewertet, wenn die Sauerstoffkonzentration in der zweiten Kammer 215 auf einen Konzentrationsbereich von 4% bis 50% festgelegt wurde.

Aus den Ergebnissen der Fig. 16 ist zu verstehen, daß der gemeinsame Gebrauch der erfinderischen Elektroden in der Sensoranordnung der in diesen Beispielen gezeigten Art es möglich macht, NO_x (NO und NO_2) in Abgas als Gesamt- NO_x -Konzentration zu erfassen, daß er den hohen Sauerstoffgehalt der Pt-Rh-Erfassungselektrode selbst eliminiert und daß er es gestattet, daß das stabilisierte Erfassen von NO_x durchgeführt wird. Mit anderen Worten, mit der NO_2 -Erfassungsanordnung kann hinsichtlich der Empfindlichkeit in dem Bereich von NO_x mit niedriger Konzentration (50 ppm) sogar mit einer groben Regelung ($\pm 18\%$ hinsichtlich der Sauerstoffkonzentration) in der Nähe von 4%-Sauerstoff, was die höchste Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit von Meßbereich ist, eine Genauigkeit von $\pm 2,5$ ppm erzielt werden. Mit der NO -Erfassungsanordnung ist das Ausgangssignal in dem Bereich mit hoher Sauerstoffkonzentration im wesentlichen gesättigt. Wenn die Sauerstoffkonzentration über 10% gehalten werden kann, treten keine speziellen Probleme auf.

Die vorliegende Erfindung weist die folgenden Wirkungen auf, wobei die Bedingungen, in welchen die Erfindung in einem herkömmlichen Raum verwendet wird, mit Bedingungen, in welchen die Erfindung in Fahrzeugabgas verwendet wird, in Betracht gezogen werden:

(1) In einer Anordnung, in der die NO_x -Konzentration auf der Grundlage einer Potentialdifferenz erfaßt wird, konnte ein sehr großes bzw. starkes Erfassungsausgangssignal, das mit den herkömmlichen Edelmetallelektroden nicht erzielt wird, erzielt werden, wobei die erfinderischen Elektrode mit Pt-Rh-Legierung oder einer Metallkeramikelektrode, die aus Platin, Rhodium und Zirkoniumdioxid besteht, verwendet wurde. Das Ergebnis war eine verbesserte Genauigkeit der NO_x -Konzentrationsmessung.

(2) Die Verwendung der Elektrode mit Pt-Rh-Legierung oder der Metallkeramikelektrode, die aus Platin, Rhodium und Zirkoniumdioxid besteht, verbesserte die Leitfähigkeit der Elektrode an sich und machte es unnötig, an der Erfassungselektrode eine Sammeleinrichtung auszuformen.

(3) Das Verfahren zum Integrieren und Sintern von rohen Platten aus Zirkoniumdioxid beseitigte die Probleme der Elektrodenmaterialverdampfung und der geringen Adhäsion, was in herkömmlichen Oxidelektrodenmaterial auftritt.

(4) Das Anordnen der erfinderischen Elektroden in einer Kammer, in der die Sauerstoffkonzentration auf einen bestimmten Grad geregelt ist, verringert stark die Abhängigkeit der Elektrode selbst von dem Partialdruck von Sauerstoff. Dies verbessert die Meßgenauigkeit mit einer großen Toleranz, wenn der Sensor tatsächlich angetrieben wird.

Da viele offensichtlich weit voneinander abweichende Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung hergestellt werden können, ohne daß der Gedanke und der Schutzzumfang verlassen werden, ist es zu verstehen, daß die Erfindung nicht auf die bestimmten Ausführungsformen davon eingeschränkt sind, mit Ausnahme wie sie in den beigefügten Ansprüchen definiert ist.

Es wird ein Stickstoffoxidsensor vorgeschlagen, der ein Festelektrolytsubstrat, das Sauerstoffleitfähigkeit aufweist, eine Edelmetallbezugselektrode, die nur gegenüber Sauerstoff aktiv ist, wobei sie an einem Seitenabschnitt des Festelektrolytsubstrats ausgeformt ist, und eine Erfassungselektrode, die gegenüber NO_x und Sauerstoff aktiv ist, wobei sie an dem gegenüberliegenden Seitenabschnitt des Festelektrolytsubstrates ausgeformt ist, aufweist. Als ein Signal, das die NO_x -Konzentration darstellt, wird eine Potentialdifferenz über die Erfassungselektrode und die Bezugselektrode ausgegeben. Stickstoffoxide in einem Gas, das geprüft oder gemessen werden soll, werden zu NO_2 und Peroxiden von Stickstoff, wie zum Beispiel N_2O_5 und NO_3 , umgewandelt, wobei danach die Stickstoffoxide in dem Gas, das geprüft oder gemessen werden soll, durch die Erfassungselektrode als die Peroxide von Stickstoff, wie zum Beispiel N_2O_5 und NO_3 , oder als ein gemischtes Gas aus NO_2 und den Peroxiden von Stickstoff erfaßt werden.

Patentansprüche

1. Stickstoffoxidsensor mit:

einem festen elektrolytischen Substrat, das Sauerstoffionenleitfähigkeit aufweist;
einer Bezugselektrode aus Edelmetall, die nur gegenüber Sauerstoff aktiv ist, wobei sie an dem einen Seitenabschnitt des festen elektrolytischen Substrats ausgeformt ist;

einer Erfassungselektrode, die wenigstens gegenüber NO_x und Sauerstoff aktiv ist, wobei sie an dem gegenüberliegenden Seitenabschnitt des festen elektrolytischen Substrats ausgeformt ist, wobei eine Potentialdifferenz über der Erfassungselektrode und der Bezugselektrode als ein Signal ausgegeben wird, das eine NO_x -Konzentration anzeigt; wobei Stickstoffoxide in einem zu prüfenden oder messenden Gas in NO_2 und in Peroxide von Stickstoff, wie zum Beispiel N_2O_5 und NO_3 , umgewandelt werden, wobei danach die Stickstoffoxide in dem zu prüfenden oder messenden Gas durch die Erfassungselektrode als die Peroxide von Stickstoff, wie zum Beispiel N_2O_5 und NO_3 , oder als ein gemischtes Gas aus NO_2 und den Peroxiden von Stickstoff erfaßt werden.

2. Sensor nach Anspruch 1, der zudem aufweist:

eine NO_x -Umwandlungselektrode, die die Fähigkeit aufweist, Stickstoffoxide in dem zu prüfenden oder messenden Gas zu NO_2 und zu Peroxidverbindungen von Stickstoff, welche eine höhere Oxidationsstufe als NO_2 aufweisen, zu oxidieren, und

eine Gegenelektrode zu der NO_x -Umwandlungselektrode, die in der atmosphärischen Luft vorgesehen ist und die zu der NO_x -Umwandlungselektrode durch das feste elektrolytische Substrat gegenüberliegend angeordnet ist, worin die Stickstoffoxide in dem zu prüfenden oder messenden Gas in NO_2 und in Peroxide von Stickstoff, wie zum Beispiel N_2O_5 und NO_3 , durch die NO_x -Umwandlungselektrode umgewandelt werden, die in die Richtung des positi-

ven Potentials gepolt wird, unmittelbar bevor die Stickstoffoxide in dem zu prüfenden oder messenden Gas erfaßt werden, wobei danach das NO_2 und die Peroxide von Stickstoff, wie zum Beispiel N_2O_5 und NO_3 , durch die Erfassungselektrode erfaßt werden.

3. Sensor nach Anspruch 2, der zudem aufweist:

eine Sauerstofferfassungsselektrode, die in einer Meßkammer angeordnet ist, welche durch das feste elektrolytische Substrat definiert wird;

eine Bezugselektrode, die in der atmosphärischen Luft angeordnet und zu der Sauerstofferfassungsselektrode durch das feste elektrolytische Substrat gegenüberliegend angeordnet ist; und

eine Sauerstoffpumpelektrode, die in einer Meßkammer zum Einstellen der Sauerstoffkonzentration angeordnet ist, worin ein an die Sauerstoffpumpelektrode angelegter Strom unter Verwendung eines Ausgangssignales von der Sauerstofferfassungsselektrode geregelt wird.

4. Sensor nach Anspruch 1, worin Sauerstoff in eine Meßkammer über einen wesentlichen Grad gepumpt wird, um alle Stickstoffoxide in dem zu prüfenden oder messenden Gas in Peroxide umzuwandeln und um reduzierende Gase, wie zum Beispiel HC und CO, zu nicht störende Gase zu oxidieren, um den Umwandlungswirkungsgrad der Stickstoffoxide derartig zu verbessern, daß eine Zersetzung von Stickstoffoxiden, die zu NO_2 oder Peroxiden umgewandelt worden sind, bis zu dem maximalen Grad vermieden wird.

5. Sensor nach Anspruch 2, worin die NO_x -Umwandlungselektrode in die Richtung des positiven Potentials von 0,1 bis 1,5 V gepolt ist.

6. Stickstoffoxidsensor, mit:

einem Sauerstoffpumpabschnitt, der wenigstens ein Paar von Elektroden aufweist, die an einem Festelektrolyten vorgesehen sind, um Sauerstoffgas elektrochemisch ein- oder abzupumpen;

einem NO_x -Gas-Erfassungsabschnitt mit einer Erfassungselektrode zum Erfassen von NO_x -Gasen und einer Gegenelektrode, die an dem Festelektrolyten vorgesehen sind; und

einem Heizmechanismus zum Halten des Sauerstoffpumpabschnittes und des NO_x -Gas-Erfassungsabschnittes in einem vorgegebenen Temperaturbereich;

wobei der Sauerstoffpumpabschnitt und der NO_x -Gas-Erfassungsabschnitt integriert sind und wobei eine Elektrode des Sauerstoffpumpabschnittes und die Erfassungselektrode des NO_x -Gas-Erfassungsabschnittes oder die Erfassungselektrode und die Gegenelektrode des NO_x -Gas-Erfassungsabschnittes in einer Kammer angeordnet sind, die mit einer zu erfassenden Umgebung in Verbindung stehen;

worin von NO-Gas und NO_2 -Gas unter den in der zu erfassenden Umgebung enthaltenen Stickstoffoxidgasen, insbesondere NO-Gas oxidiert wird, damit es zu NO_2 -Gas, zu einem Gas eines Peroxids von Stickstoff, die einen größeren Oxidationsgrad als NO_2 aufweisen, und zu einer Mischung dieser Gase umgewandelt wird, worin reduzierende Gase, wie zum Beispiel ein Kohlenwasserstoffgas und ein CO-Gas, die mit den NO_x -Gasen nebeneinander vorhanden sind, oxidiert und harmlos gemacht werden, und worin eine NO_x -Gas-Konzentration auf der Grundlage einer Potentialdifferenz zwischen der Erfassungselektrode und ihrer Gegenelektrode erfaßt wird;

wobei eine Sauerstoffkonzentration durch den Sauerstoffpumpabschnitt derartig geregelt wird, daß die Sauerstoffkonzentration in dem NO_x -Gas-Erfassungsabschnitt 0,01–10% beträgt.

7. Stickstoffoxidsensor, mit:

einem Sauerstoffpumpabschnitt, der wenigstens ein Paar von Elektroden aufweist, die an einem Festelektrolyten vorgesehen sind, um Sauerstoffgas elektrochemisch herein zu pumpen;

einem NO_x -Gas-Erfassungsabschnitt mit einer Erfassungselektrode zum Erfassen von NO_x -Gasen und einer Gegenelektrode, die an dem Festelektrolyten vorgesehen sind; und

einem Heizmechanismus zum Halten des Sauerstoffpumpabschnittes und des NO_x -Gas-Erfassungsabschnittes in einem vorgegebenen Temperaturbereich;

wobei der Sauerstoffpumpabschnitt und der NO_x -Gas-Erfassungsabschnitt integriert sind und wobei eine Elektrode des Sauerstoffpumpabschnittes und die Erfassungselektrode des NO_x -Gas-Erfassungsabschnittes oder die Erfassungselektrode und die Gegenelektrode des NO_x -Gas-Erfassungsabschnittes in einer Kammer angeordnet sind, die mit einer zu erfassenden Umgebung in Verbindung steht;

wobei der Sauerstoffpumpabschnitt Sauerstoff im Übermaß zu einer äquivalenten Menge an Sauerstoff herein pumpt, welche notwendig ist, damit insbesondere NO-Gas von NO-Gas und NO_2 -Gas unter den in der zu erfassenden Umgebung enthaltenen Stickstoffoxidgasen oxidiert wird, um dieses in NO_2 -Gas, in ein Gas aus einem Peroxid von Stickstoff mit einer größeren Größenordnung als NO_2 und in eine Mischung dieser Gase umzuwandeln, und damit reduzierende Gase, wie zum Beispiel ein Kohlenwasserstoffgas und ein CO-Gas, die mit NO_x -Gasen vorhanden sind, oxidiert und harmlos gemacht werden, wobei eine NO_x -Gas-Konzentration auf der Grundlage einer Potentialdifferenz zwischen der Erfassungselektrode und ihrer Gegenelektrode erfaßt wird;

einem Sauerstoffpumpeabschnitt zum Regeln der Sauerstoffkonzentration an dem NO_x -Gas-Erfassungsabschnitt derartig, daß sie in einen Bereich von 0,01%–10% fällt; und

einem Sauerstofferfassungsabschnitt zum Erfassen einer Sauerstoffkonzentration an dem NO_x -Gas-Erfassungsabschnitt;

worin eine an dem Sauerstoffpumpeabschnitt angelegte Antriebsspannung auf der Grundlage der durch den Sauerstofferfassungsabschnitt erfaßten Sauerstoffkonzentration geregelt wird.

8. Sensor nach Anspruch 6 oder 7, worin zwischen dem Sauerstoffpumpabschnitt und dem NO_x -Gas-Erfassungsabschnitt ein Oxidationskatalysator ausgeformt ist, wobei der Oxidationskatalysator das NO_2 -Gas, das Gas eines Peroxid von Stickstoff, das eine höhere Stufe als NO_2 aufweist, und die Mischung dieser Gase daran hindert, daß sie zu dem Zeitpunkt wieder reduziert werden, wenn sie den NO_x -Gas-Erfassungsabschnitt erreichen, nachdem insbesondere das NO-Gas zu NO_2 -Gas, zu dem Gas eines Peroxids aus Stickstoff mit einer größeren Größenordnung als NO_2 und zu der Mischung dieser Gase oxidiert wird.

9. Sensor nach einem der Ansprüche 6 bis 8, worin eine Elektrode des Sauerstoffpumpabschnittes oder einer Sau-

erstoffpumpeinheit, die den Sauerstoffpumpabschnitt und einen Sauerstoffpumphilfsabschnitt aufweist, und die Erfassungselektrode des NO_x -Gas-Erfassungsabschnittes oder die Erfassungselektrode und ihre Gegenelektrode in der gleichen Kammer angeordnet sind, die mit der zu erfassenden Umgebung in Verbindung steht, und worin ein Gaseinlaß eine derartige Gasdiffusionswiderstandsfähigkeit aufweist, daß eine an den Sauerstoffpumpabschnitt und den Sauerstoffpumphilfsabschnitt angelegte Spannung zum Regeln der Sauerstoffkonzentration an dem NO_x -Gas-Erfassungsabschnitt zwischen 0,01% und 10% geringer als 1,5 V wird.

10. Sensor nach Anspruch 9, worin eine Elektrode des Sauerstoffpumpabschnittes und wenigstens die Erfassungselektrode des NO_x -Gas-Erfassungsabschnittes derartig angeordnet sind, daß ihre Elektrodenflächen in der Kammer einander zugewandt angeordnet sind.

11. Sensor nach Anspruch 10, worin ein Raum zwischen einer Elektrode des Sauerstoffpumpabschnittes und wenigstens der Erfassungselektrode des NO_x -Gas-Erfassungsabschnittes mit einem porösen Körper gefüllt ist.

12. Sensor nach Anspruch 11, worin der Körper, der den Raum zwischen einer Elektrode des Sauerstoffpumpabschnittes und wenigstens der Erfassungselektrode des NO_x -Gas-Erfassungsabschnittes füllt, stark elektrisch isolierend ist.

13. Sensor nach Anspruch 9, worin eine Elektrode des Sauerstoffpumpabschnittes an einem Bereich in der Nähe des Gaseinlasses und wenigstens die Erfassungselektrode des NO_x -Gas-Erfassungsabschnittes stromabwärts von der Elektrode des Sauerstoffpumpabschnittes angeordnet sind.

14. Sensor nach Anspruch 7 oder 8, der zudem aufweist:

eine erste Kammer, die durch den Festelektrolyten definiert wird und mit der zu erfassenden Umgebung in Verbindung steht; und

eine zweite Kammer, die stromabwärts der ersten Kammer angeordnet ist und mit dieser in Verbindung steht;

wobei in der ersten Kammer eine Elektrode des Sauerstoffpumpabschnittes angeordnet ist, wobei in der zweiten Kammer die Erfassungselektrode des NO_x -Gas-Erfassungsabschnittes oder die Erfassungselektrode und die Gegenelektrode des NO_x -Gas-Erfassungsbereichs, ein Sauerstoffpumphilfsabschnitt zum Regeln der Sauerstoffkonzentration in der zweiten Kammer und ein Sauerstoffpumpabschnitt zum Erfassen der Sauerstoffkonzentration angeordnet sind, und wobei eine Antriebsspannung, die an wenigstens den Sauerstoffpumphilfsabschnitt angelegt wird, auf der Grundlage der durch den Sauerstoffpumpabschnitt erfaßten Sauerstoffkonzentration geregelt wird.

15. Sensor nach Anspruch 14, worin hinsichtlich der Oxidation von insbesondere NO-Gas von NO-Gas und NO_2 -Gas zwischen Stickoxidgasen, die in der zu erfassenden Umgebung enthalten sind und der ersten Kammer zugeführt werden, um dieses in NO_2 -Gas, in ein Gas eines Peroxids von Stickstoff mit größerer Größenordnung als NO_2 und in eine Mischung dieser Gase umzuwandeln, und hinsichtlich der Oxidation und dem Harmlosmachen von reduzierenden Gasen, wie zum Beispiel ein Kohlenwasserstoffgas und ein CO-Gas, die mit den NO_x -Gasen nebeneinander vorhanden sind, ein Gaseinlaß eine solche Gasdiffusionswiderstandsfähigkeit aufweist, daß bei einer geringeren Spannung als 1,5 V hinsichtlich einer an den Sauerstoffpumpabschnitt angelegten Spannung, der in der ersten Kammer angeordnet ist, eine Sauerstoffmenge über einer äquivalenten Menge an Sauerstoff erzielt wird, der für die Oxidationsreaktion notwendig ist.

16. Sensor nach Anspruch 14 oder 15, worin hinsichtlich der Oxidation von insbesondere NO-Gas von NO-Gas und NO_2 -Gas unter Stickstoffoxidgasen, die in der zu erfassenden Umgebung enthalten sind und der ersten Kammer zugeführt werden, um dieses in NO_2 -Gas, in ein Gas eines Peroxids von Stickstoff, das eine höhere Stufe als NO_2 aufweist, und in eine Mischung dieser Gase umzuwandeln, und hinsichtlich der Oxidation und dem Harmlosmachen von Reduktionsgasen, wie zum Beispiel einem Kohlenwasserstoffgas und einem CO-Gas, die mit den NO_x -Gasen nebeneinander vorhanden sind, ein Durchlaß von der ersten Kammer zu der zweiten Kammer eine solche Gasdiffusionswiderstandsfähigkeit aufweist, daß bei einer geringeren Spannung als 1,5 V hinsichtlich einer an den Sauerstoffpumpabschnitt angelegten Spannung, der in der ersten Kammer angeordnet ist, eine Menge an Sauerstoff im Übermaß zu einer äquivalenten Menge an Sauerstoff erzielt wird, die für die Oxidationsreaktion erforderlich ist.

17. Sensor nach einem der Ansprüche 14 bis 16, worin hinsichtlich der Regelung der Sauerstoffkonzentration in der zweiten Kammer von 0,01–10% durch den Sauerstoffpumphilfsabschnitt ein Gasdiffusionsweg von der ersten Kammer zu der zweiten Kammer eine solche Gasdiffusionswiderstandsfähigkeit aufweist, daß die an den Sauerstoffpumphilfsabschnitt angelegte Spannung auf weniger als 1,5 V geregelt werden kann.

18. Sensor nach einem der Ansprüche 6 bis 17, worin ein Ausgangssignal von dem in der Kammer angeordneten Sauerstoffpumpabschnitt zum Korrigieren eines Ausgangssignales von dem NO_x -Gas-Erfassungsabschnitt und zum Erfassen von diesem als ein emf-Wert des NO_x -Gases verwendet wird.

19. Sensor nach einem der Ansprüche 6 bis 18, worin an wenigstens einer NO_x -Erfassungselektrode der Sauerstoffpumpelektrode und der NO_x -Erfassungselektrode ein poröser Schutzfilm ausgeformt ist, der eine ausgezeichnete Hitzewiderstandsfähigkeit und eine Oxidationskatalysatorfähigkeit aufweist.

20. Sensor nach einem der Ansprüche 6 bis 19, worin die NO_x -Erfassungselektrode aufgrund der gleichzeitig ablaufenden elektrochemischen Reaktionen mit Sauerstoff und NO_x an einer NO_x -Erfassungselektrode ein Mischpotential erzeugt und worin auf der Grundlage der NO_x -Gas-Konzentration zwischen der NO_x -Erfassungselektrode und ihrer Gegenelektrode eine Potentialdifferenz erfaßt wird.

21. Stickstoffoxidgassensor zum Erfassen einer Potentialdifferenz über einer Erfassungselektrode, die an einem festen elektrolytischen Substrat aus Zirkoniumdioxid vorgesehen ist, welches als ein Sauerstoffionenleiter dient, und über einer Gegenelektrode aus Platin oder einer Bezugselektrode aus Platin, die gegenüber NO_x nicht aktiv ist, wobei sie an dem festen elektrolytischen Substrat vorgesehen ist und mit der Erfassungselektrode ein Paar bildet, worin als die Erfassungselektrode eine Legierungselektrode, die Platin oder Rhodium aufweist, oder eine Metallkeramikelektrode, die eine Platin-Rhodium-Legierung und Zirkoniumdioxid aufweist, verwendet wird.

22. Sensor nach Anspruch 21, worin als die Legierungselektrode, die Platin und Rhodium aufweist, oder als die Metallkeramikelektrode, die eine Platin-Rhodium-Legierung und Zirkoniumdioxid aufweist, eine Erfassungselektrode verwendet wird, in der die Menge an Rhodium hinsichtlich der Gesamtmenge an Platin und Rhodium 0,5–50

Gewichts-% beträgt.

23. Stickstoffoxidsensor, in dem eine Kammer, in der ein Meßgas eingeführt wird, in einem Paar von Sensorsubstraten vorgesehen ist, welche aus einem Festelektrolyten aus Zirkoniumdioxid bestehen, welcher als ein Sauerstoffionenleiter dient, weist eine erste Kammer zum Aufnehmen von Gas von einem Gaseinlaß, der mit der Meßgasumgebung in Verbindung steht, und eine zweite Kammer, die mit der ersten Kammer in Verbindung steht, auf, wobei der Sensor zudem aufweist:

eine Sauerstoffabgabeelektrode oder eine Sauerstoffpumpelektrode, die in den ersten und zweiten Kammern vorgesehen sind;

eine Einrichtung zum Regeln der Sauerstoffkonzentration in der ersten und zweiten Kammer;

eine Erfassungselektrode zum Erfassen von zu NO oder zu NO₂ umgewandeltem NO_x in der ersten Kammer eine Gegenelektrode aus Platin, die in der gleichen Kammer als die Erfassungselektrode ausgeformt ist oder die derartig ausgeformt ist, daß sie durch einen Kanal Leitung hindurch verläuft, der an dem anderen Seitenabschnitt des Festelektrolytsubstrates aus Zirkoniumdioxid, der von der Erfassungselektrode berührt wird, eine Bezugssauerstoffkonzentration aufrecht erhält;

wobei die Erfassungselektrode eine Legierungselektrode, die Platin und Rhodium aufweist, oder eine Metallkeramikelektrode, die ein Platin-Rhodium-Legierung und Zirkoniumdioxid aufweist, ist.

24. Sensor nach Anspruch 23, worin die Sauerstoffkonzentration in der Kammer, in der die Erfassungselektrode ausgeformt ist, derartig geregelt wird, daß von einer Mischpotential hinsichtlich des Sauerstoffs und des NO_x an der Erfassungselektrode eine NO_x-Potentialdifferenz erzeugt wird.

25. Stickstoffoxidsensor, mit:

wenigstens zwei Festelektrolytsubstraten, die voneinander beabstandet angeordnet sind, um eine Kammer zu definieren, in der ein zu prüfendes Gas eingeleitet wird;

ersten Sauerstoffpumpelektroden, die an einem der Festelektrolytsubstrate angeordnet sind, wobei sie Sauerstoff erfassen, und zweiten Sauerstoffpumpelektroden, die an dem anderen Festelektrolytsubstrat angeordnet sind;

einer ersten Trenneinrichtung, die einem der festen elektrolytischen Substrate zugewandt ist, um einen ersten Kanal zum Sauerstoffpumpen zu definieren; und

einer zweiten Trenneinrichtung, die dem anderen Elektrolytsubstrat zugewandt ist, um einen zweiten Kanal zum Sauerstoffpumpen zu definieren;

wobei die beiden Kanäle zu einer Atmosphäre hin offen stehen.

Hierzu 16 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

FIG 1

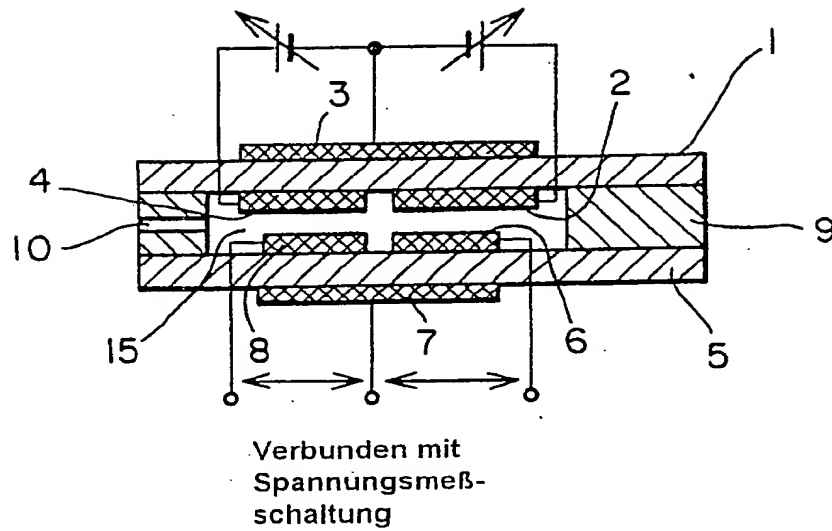


FIG. 2

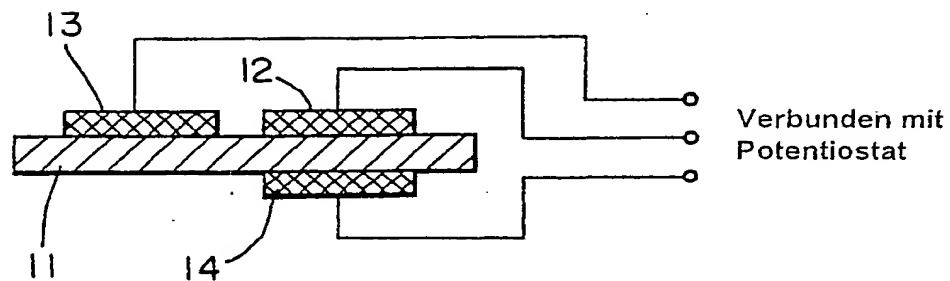


FIG 3

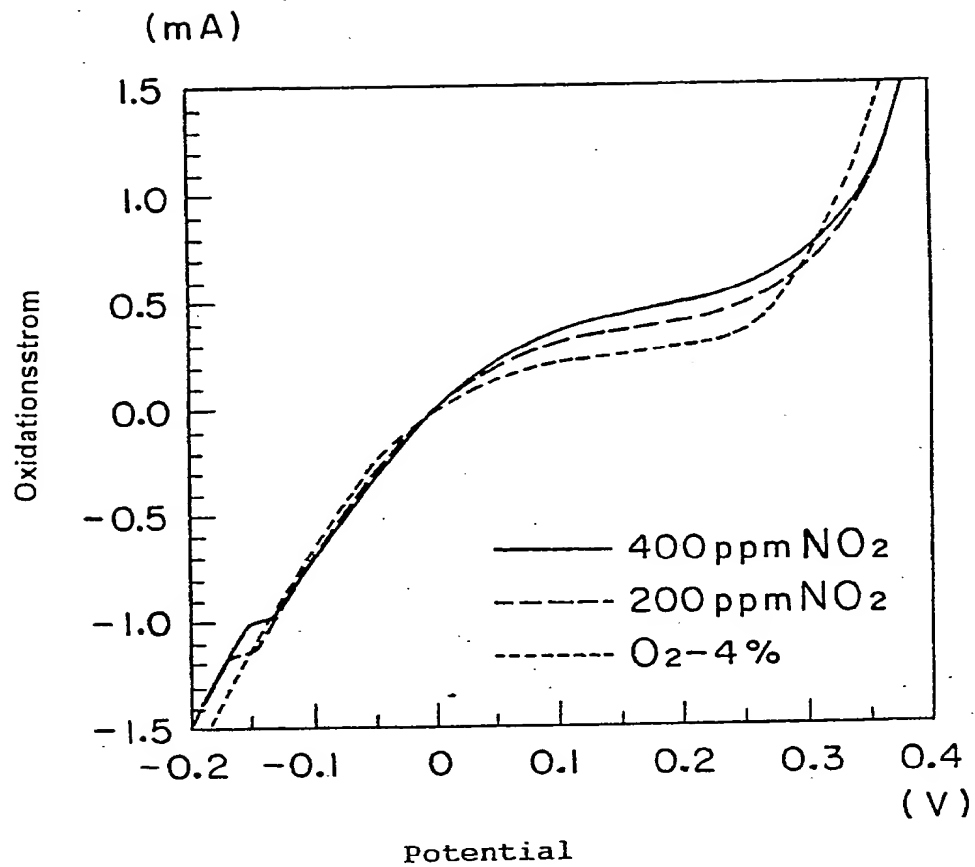
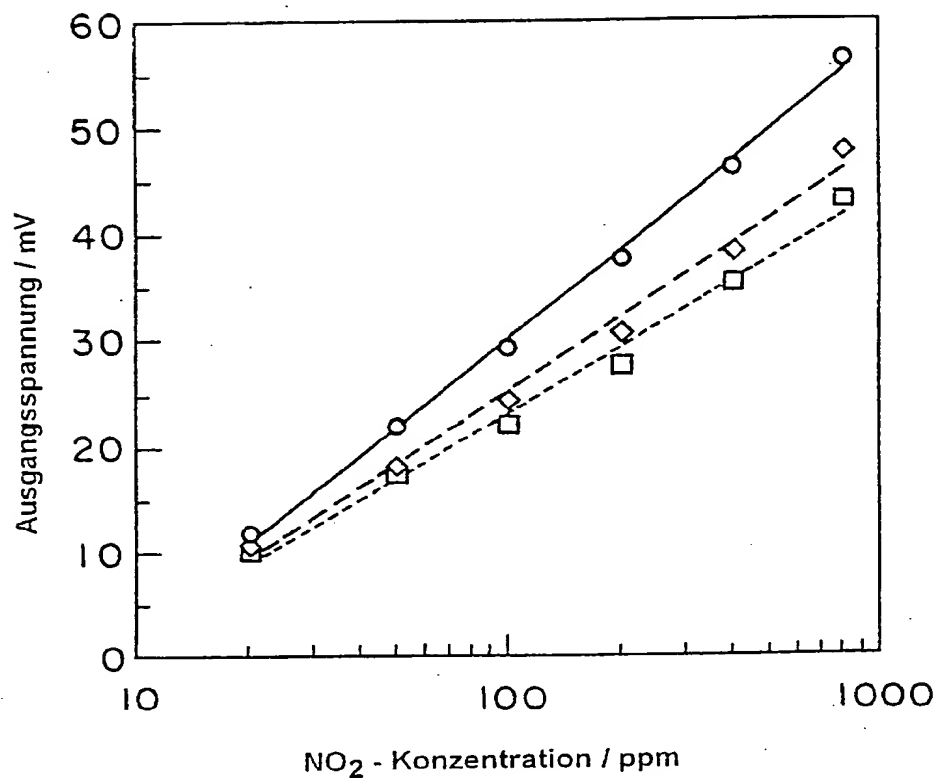


FIG 4



- Umwandlungsspannung 0,4 V
- ◇--- Umwandlungsspannung 1,0 V
- Umwandlungsspannung 0,8 V

FIG. 5

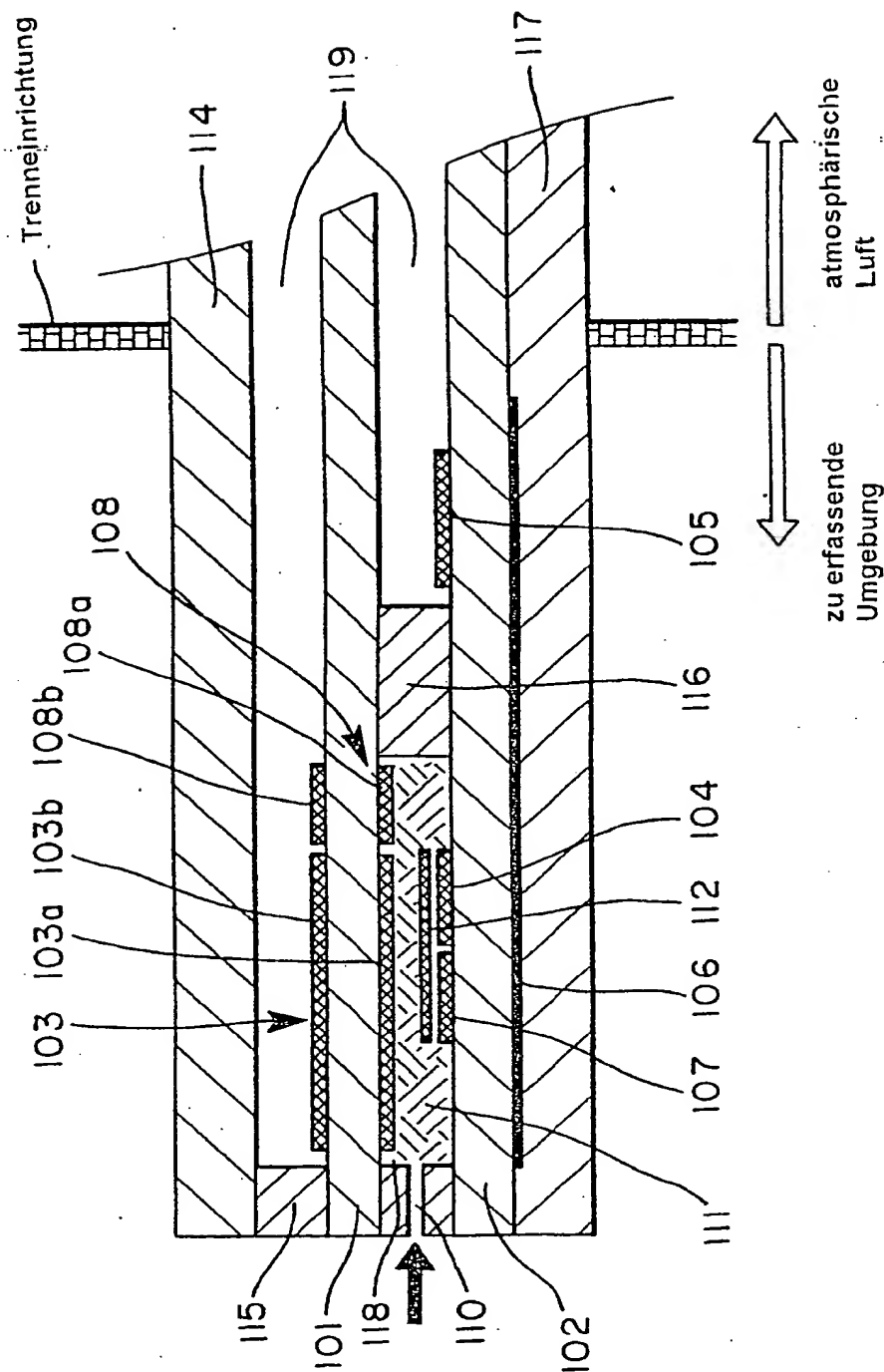


FIG. 6

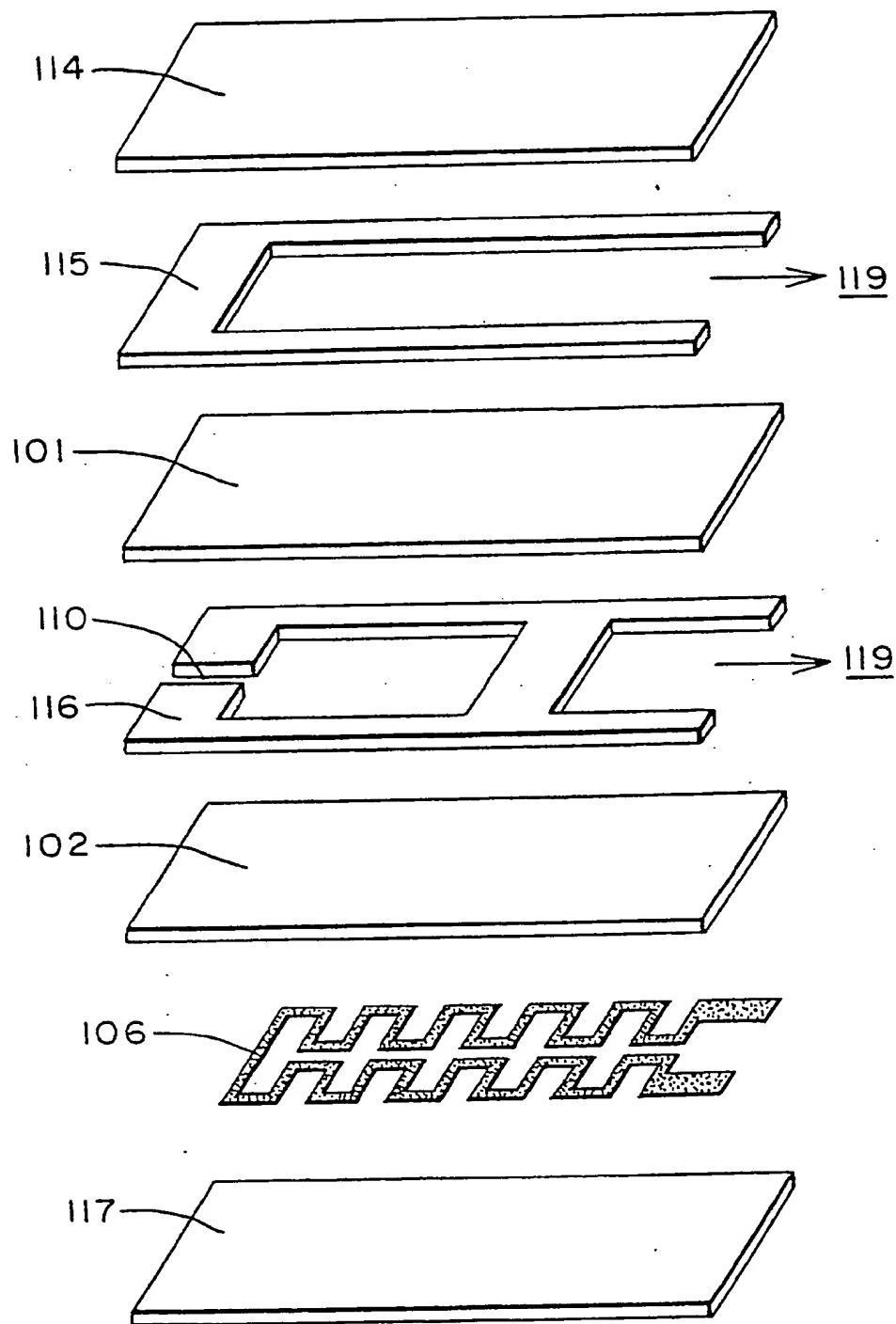


FIG. 7

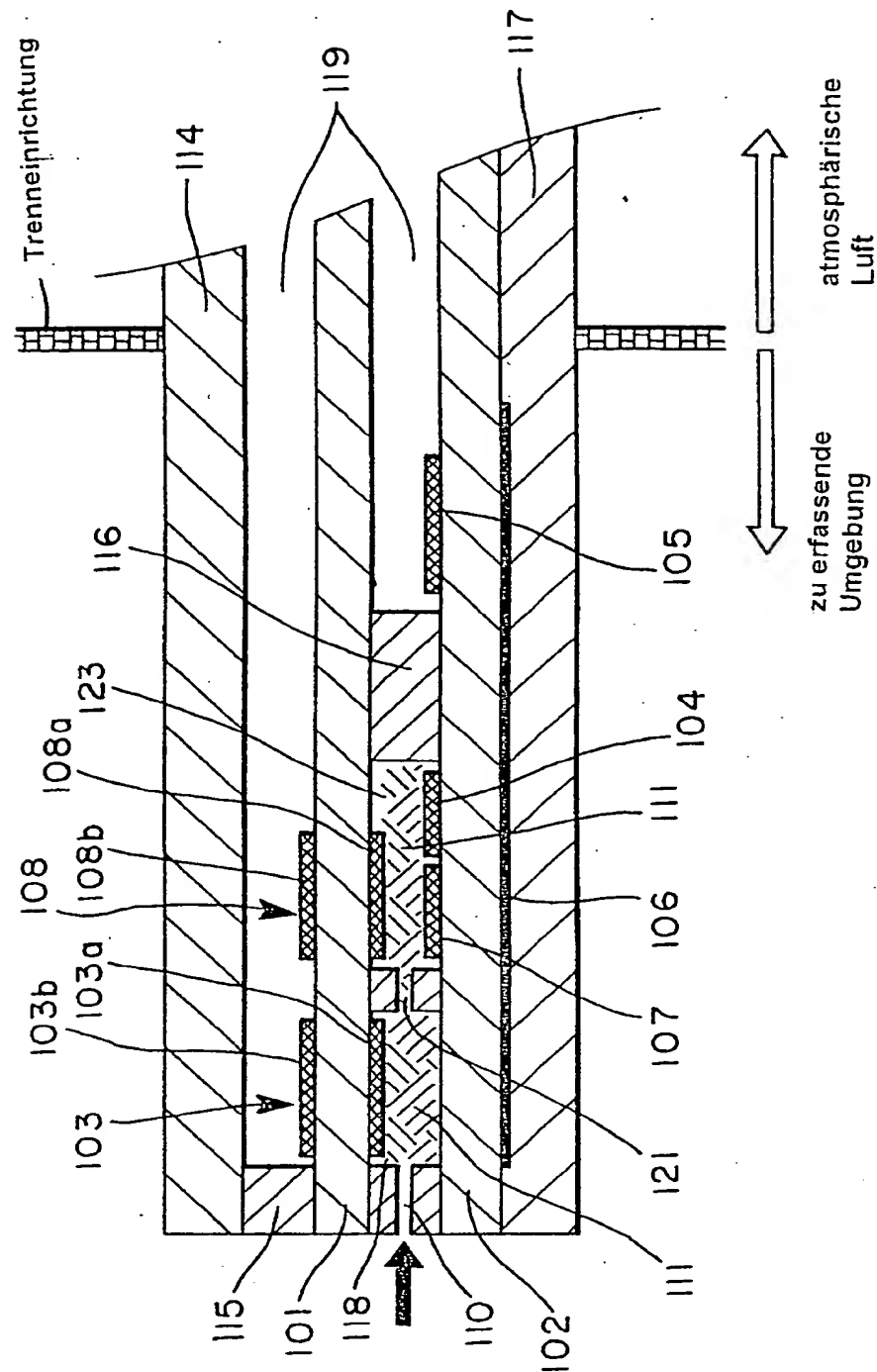


FIG 8

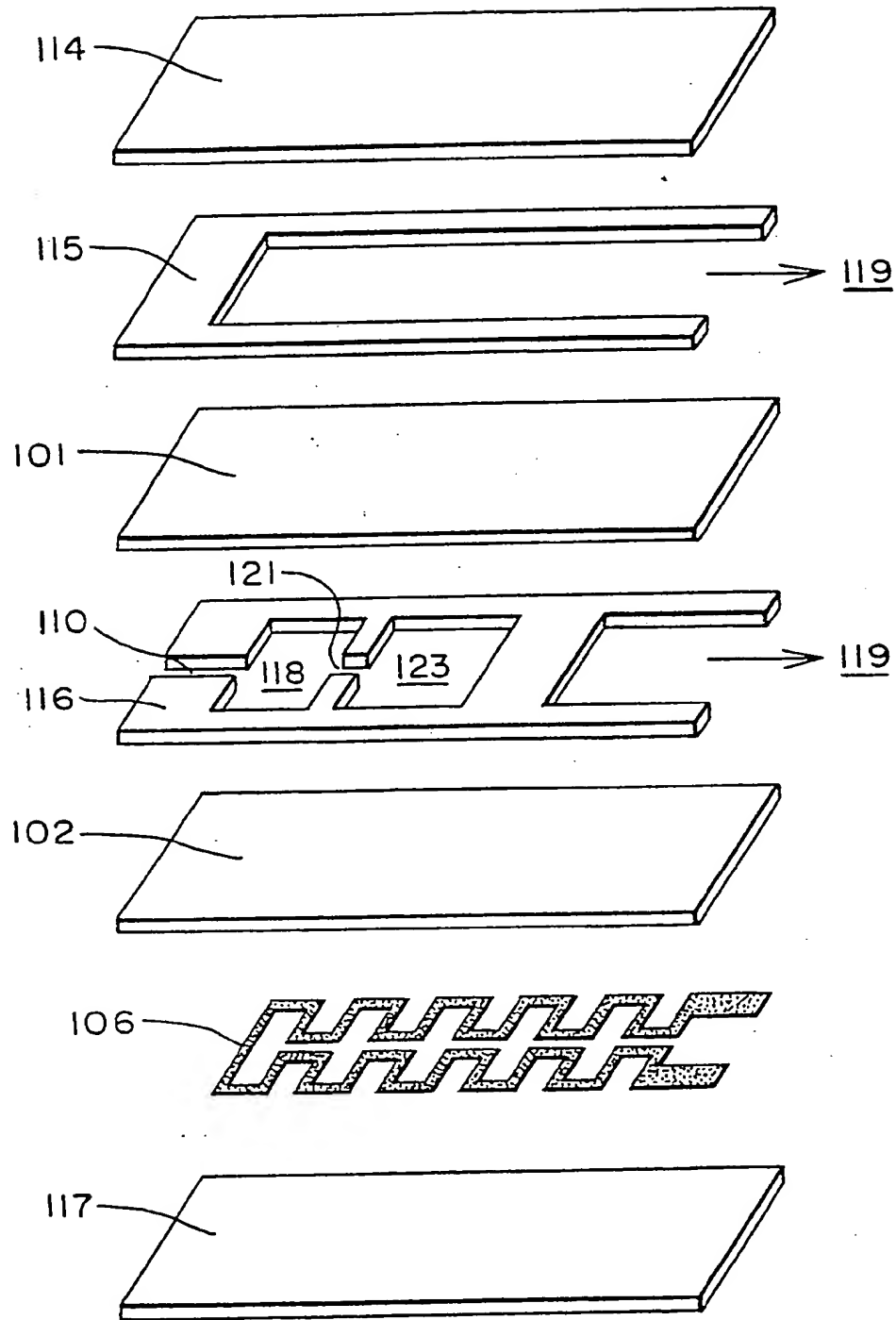
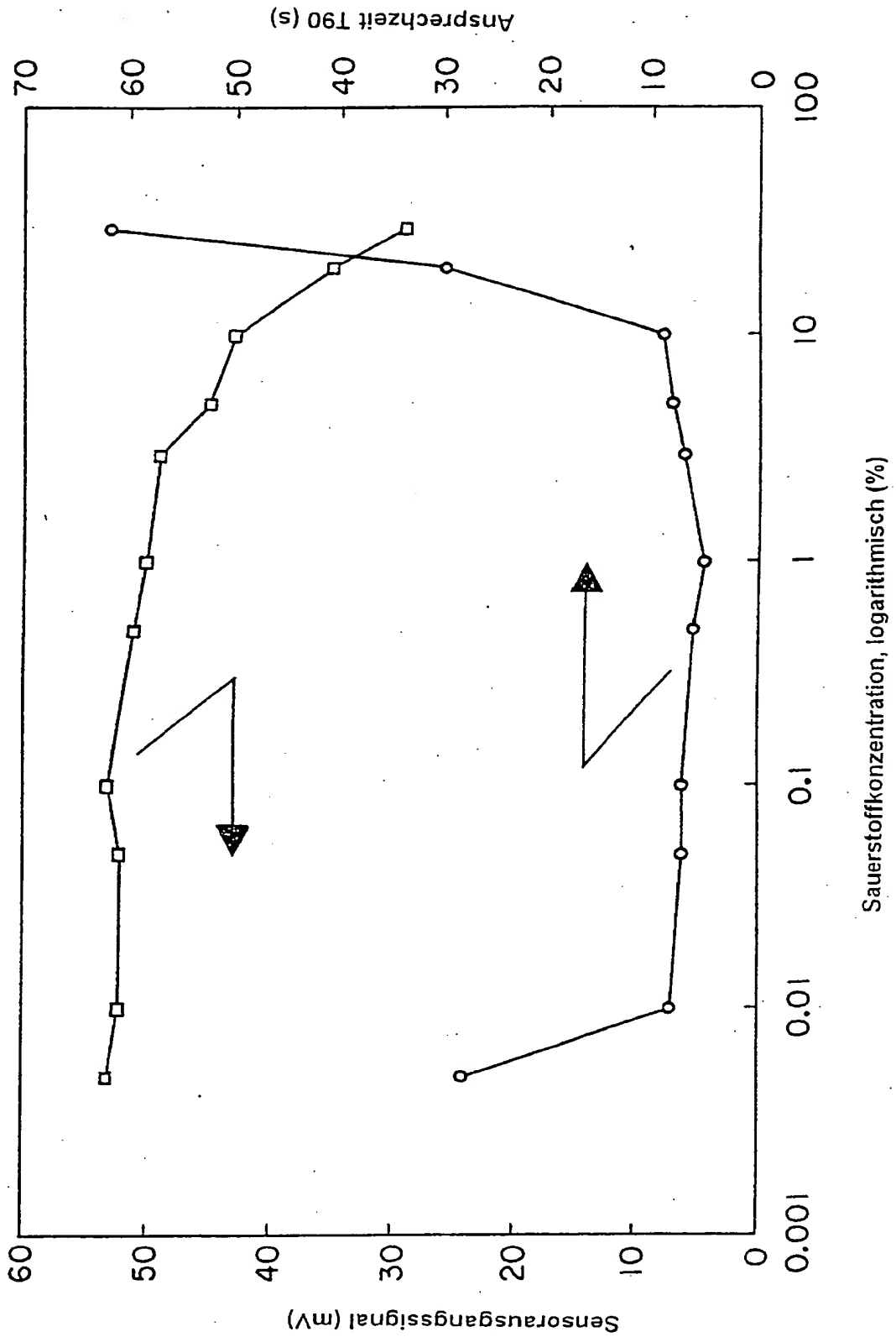


FIG. 9



F16.10

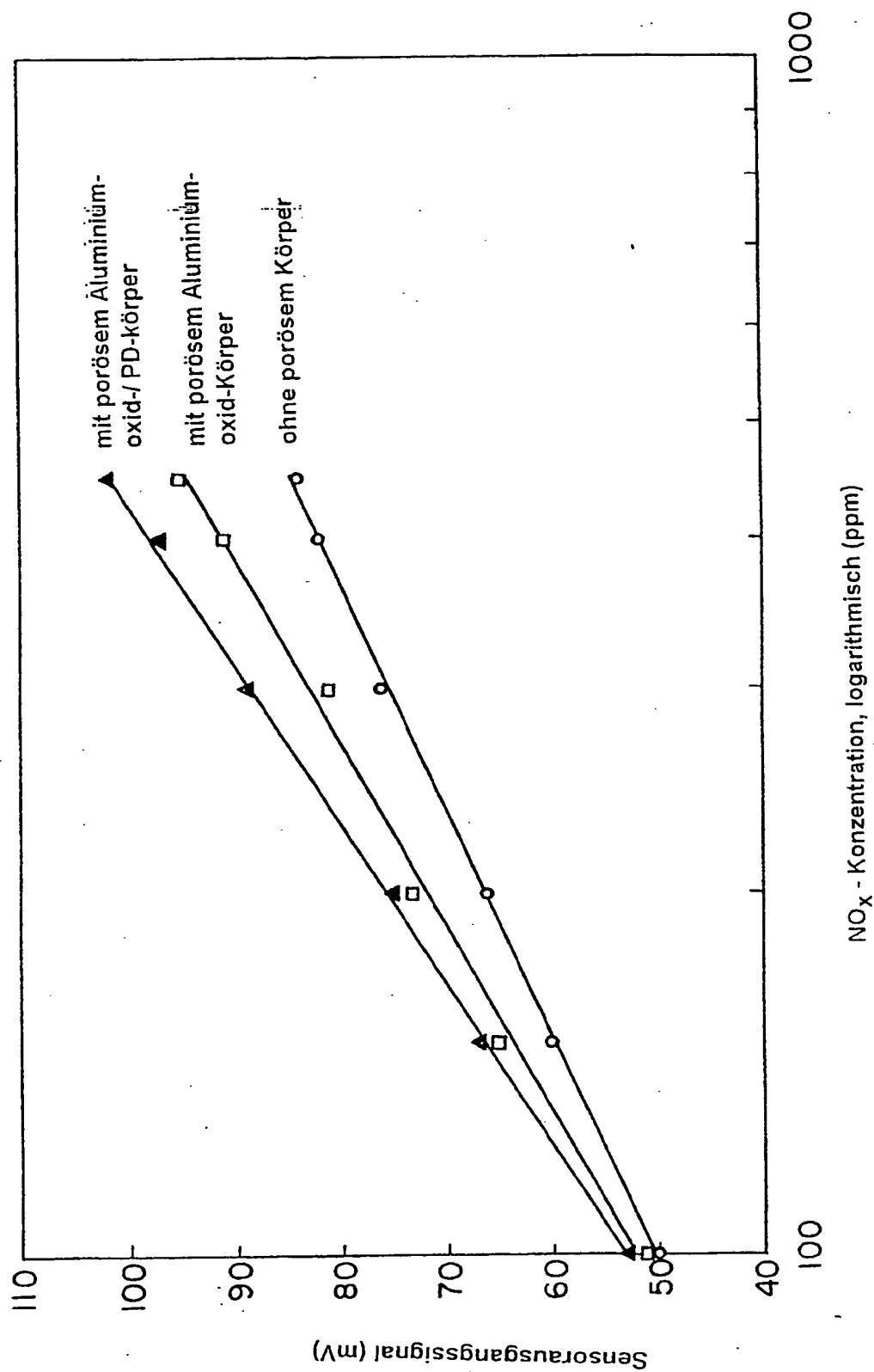


FIG II

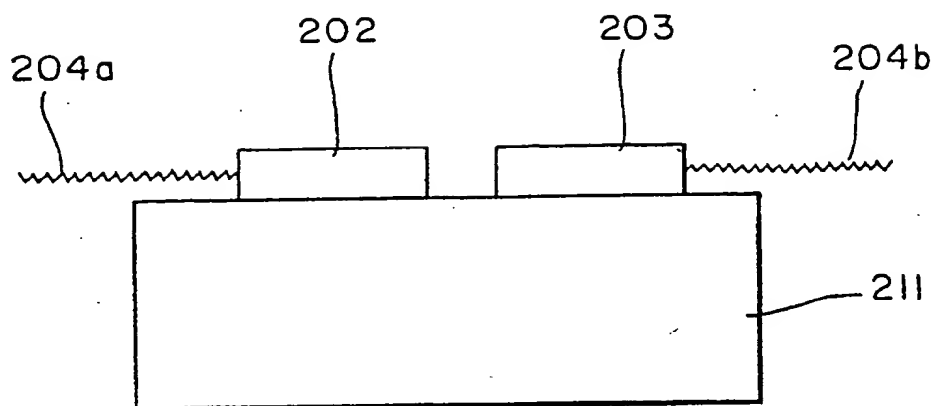


FIG. 12

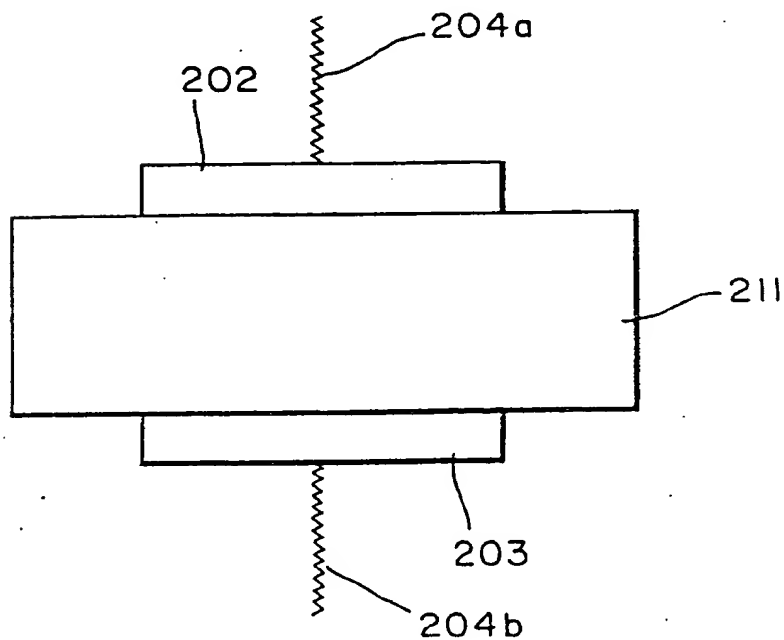


FIG 13

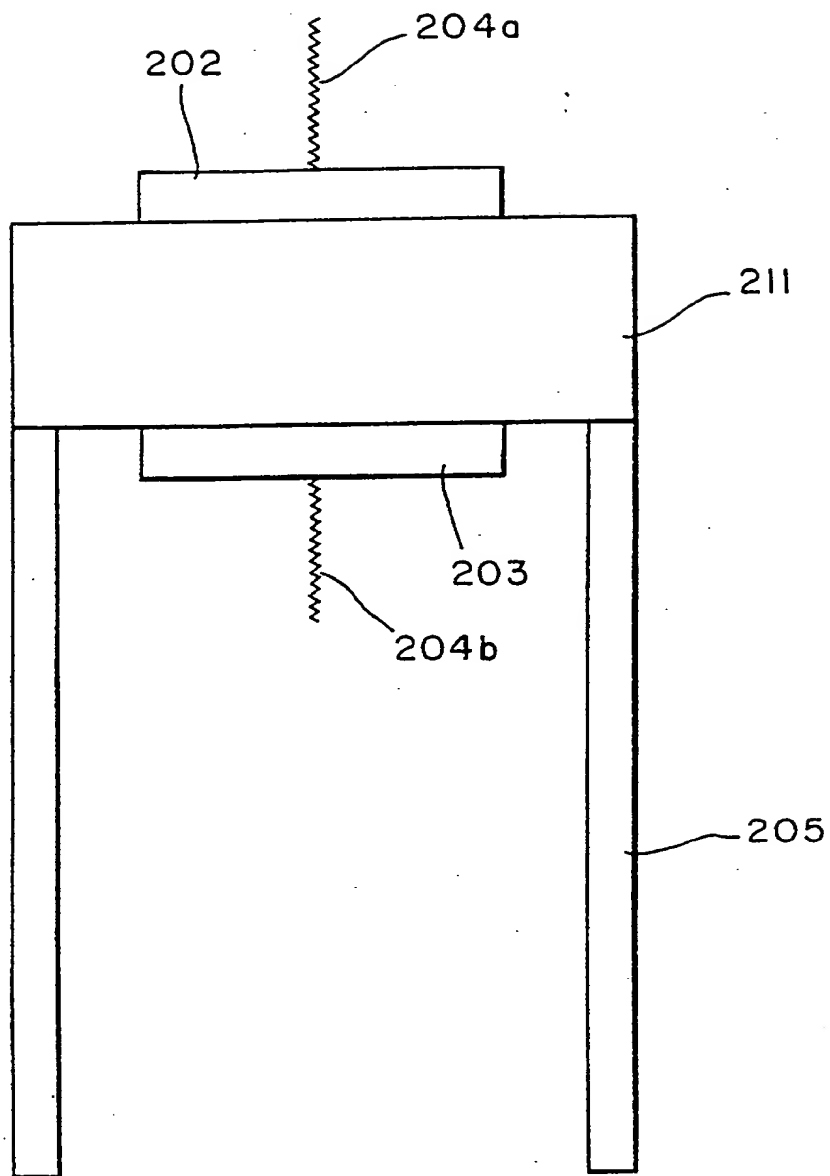


FIG. 14

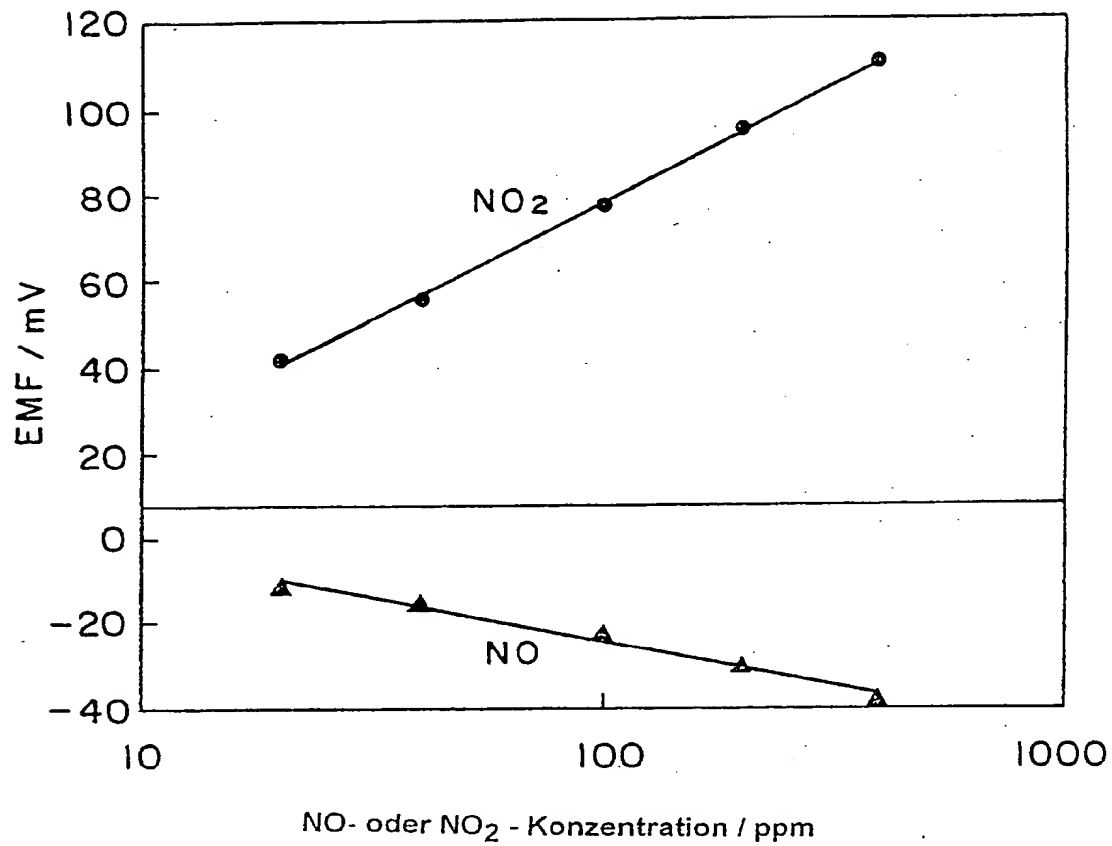


FIG 15

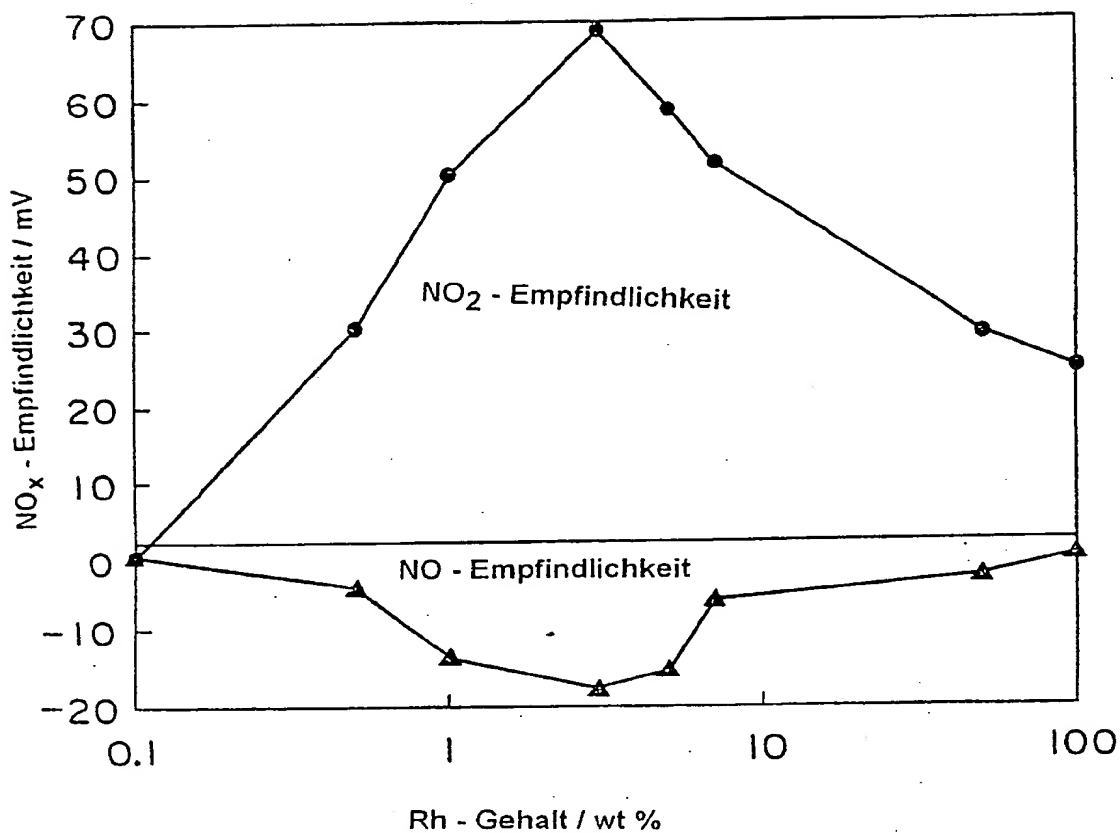


FIG 16

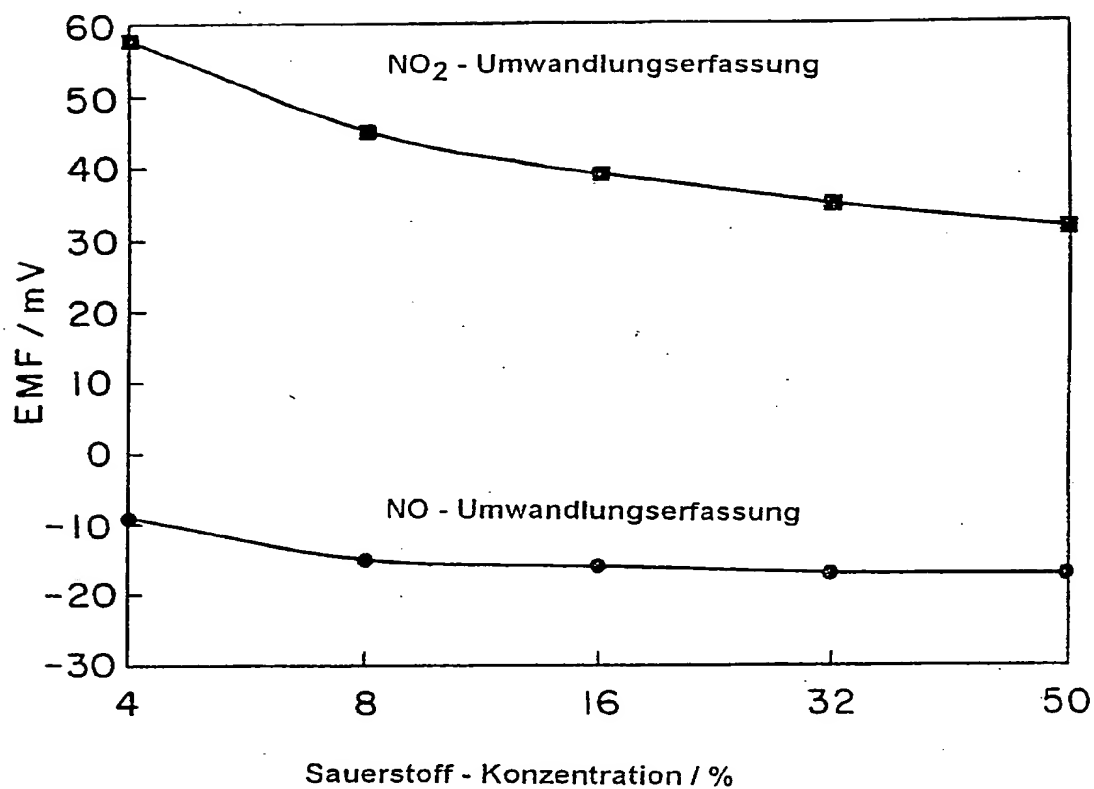


FIG 17

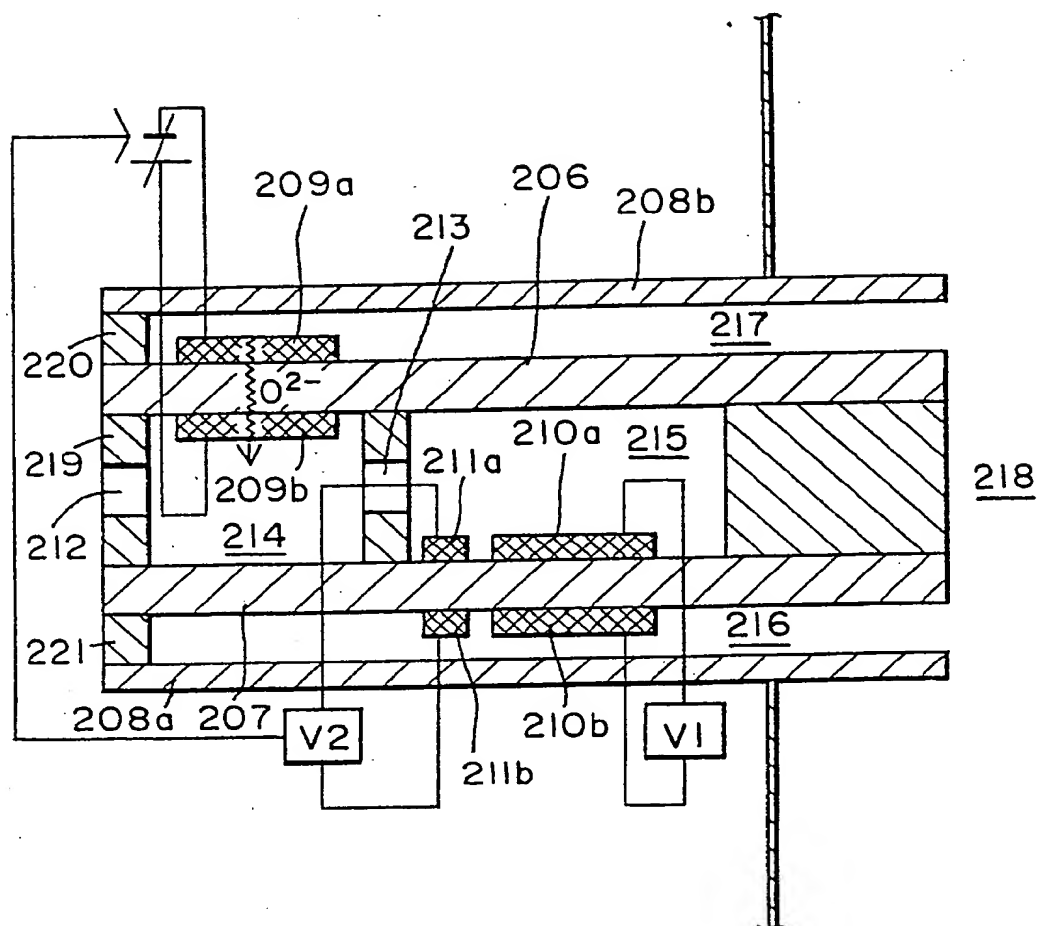


FIG. 18

